

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/17973 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 231/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08657

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2000 (05.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
1644/99 7. September 1999 (07.09.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH];  
Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAETZKE, Thomas  
[CH/CH]; Wilhelm-Haas-Weg 12, CH-4142 Münchenstein  
(CH). WENDEBORN, Sebastian [DE/CH]; Kapellen-  
weg 11, CH-4102 Binningen (CH). STOLLER, André  
[CH/FR]; 7, rue Charles Wolf, F-68730 Blotzheim (FR).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

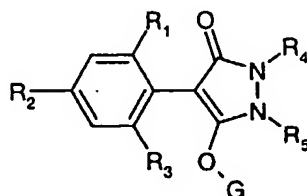
Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL HERBICIDES

(54) Bezeichnung: NEUE HERBIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to compounds of formula (I), wherein the substituents have the meaning cited in Claim (1).  
Said compounds are suitable for utilization as herbicides.

(57) Zusammenfassung: Verbindungen der Formel (I), worin die Substituenten die in Anspruch (1) angegebenen Bedeutungen be-  
sitzen, eignen sich zur Verwendung als Herbizide.

WO 01/17973 A2

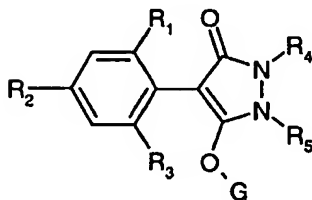
## Neue Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame Pyrazolinonderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, sowie ihre Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem in Nutzpflanzenkulturen oder zum Hemmen des Pflanzenwachstums.

Pyrazolinonderivate mit herbizider Wirkung sind beispielsweise in WO92/16510 und WO96/21652 beschrieben.

Es wurden nun neue 4-Arylpyrazolinone mit herbiziden und wuchshemmenden Eigenschaften gefunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel I



I,

worin

$R_1$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkinyl, Tri( $C_1$ - $C_4$ -alkylsilyl)- $C_2$ - $C_4$ -alkinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, durch Halogen substituiertes  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkoxyalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkylthioalkyl, Hydroxy, Mercapto,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, Amino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-amino,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl, Formyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino sind,  $R_2$  Phenyl, Naphthyl oder ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer Ring ist, der 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten

kann, wobei der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch Halogen, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, Mercapto, Amino, Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Carboxyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Cyano, Nitro oder Formyl substituiert sein können; und/oder

der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylsulfinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylsulfonyl, mono- oder di-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl)amino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alkinyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylsulfinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylsulfonyl, mono- oder di-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl)amino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonylamino oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino substituiert sein können; und/oder

der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, durch Halogen substituiertes Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, durch Halogen substituiertes mono-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, durch Halogen substituiertes di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, durch Halogen substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, durch Halogen substituiertes Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyloxy, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylthio, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylsulfinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylsulfonyl, durch Halogen substituiertes mono- oder di-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl)amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, durch Halogen substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-

Alkinyloxy, durch Halogen substituiertes Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alkinyloxy, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylthio, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylsulfinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylsulfonyl, durch Halogen substituiertes mono- oder di-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkinyl)amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonylamino oder durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino substituiert sein können; und/oder

der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch einen Rest der Formel COOR<sub>50</sub>, CONR<sub>51</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>53</sub>R<sub>54</sub> oder SO<sub>2</sub>OR<sub>55</sub> substituiert sein können, worin R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub>, R<sub>52</sub>, R<sub>53</sub>, R<sub>54</sub> und R<sub>55</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl oder durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl sind,

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten kann, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff und Schwefel enthält, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkyl, das 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff und Schwefel enthält, Phenyl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl sind, oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander ein 5- oder 6-gliedriger Ring sind, der Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, oder

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

der 1 oder 2 Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Gruppen NR<sub>6</sub> enthalten kann, worin R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl ist, und der mit Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sein kann; oder

der mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertem Phenyl oder mit

Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertem Benzyl substituiert sein kann; oder  
 der mit CH<sub>2</sub>-Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertem CH<sub>2</sub>-Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, substituiert sein kann; oder  
 der mit Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cycloalkyl oder Nitro substituiertem Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, substituiert sein kann; und  
 der eine annelierte oder spirogebundene 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylen- oder Alkenylenkette enthalten kann, welche durch Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

G Wasserstoff, -C(X<sub>1</sub>)-R<sub>30</sub>, -C(X<sub>2</sub>)-X<sub>3</sub>-R<sub>31</sub>, -C(X<sub>4</sub>)-N(R<sub>32</sub>)-R<sub>33</sub>, -SO<sub>2</sub>-R<sub>34</sub>, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation, -P(X<sub>5</sub>)(R<sub>35</sub>)-R<sub>36</sub> oder -CH<sub>2</sub>X<sub>6</sub>C(X<sub>7</sub>)-R<sub>37</sub>, -CH<sub>2</sub>X<sub>8</sub>C(X<sub>9</sub>)-X<sub>10</sub>-R<sub>38</sub>, -CH<sub>2</sub>X<sub>11</sub>C(X<sub>12</sub>)-N(R<sub>39</sub>)-R<sub>40</sub> oder -CH<sub>2</sub>X<sub>13</sub>SO<sub>2</sub>-R<sub>41</sub> ist, worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub>, X<sub>8</sub>, X<sub>9</sub>, X<sub>10</sub>, X<sub>11</sub>, X<sub>12</sub> und X<sub>13</sub> unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub>, R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> und R<sub>41</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder mit Halogen, Formyl, Cyano, Nitro, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiocarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxythiocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiocarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxythiocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyimino, Hydroxyimino, Heteroaryl, Benzyloxy, Phenoxy oder Halophenoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl; oder

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl; Phenyl oder mit Alkoxy, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes Phenyl; Heteroaryl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-

Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes Heteroaryl; bedeuten, und

R<sub>34</sub> zusätzlich C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylcarbonylamino, Cyano, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Heterocyclyl, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy, Phenyl, substituiertem Phenyl, Heteroaryl oder substituiertem Heteroaryl substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl; oder

C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylcarbonylamino, Cyano, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Heterocyclyl, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy, Phenyl, substituiertem Phenyl, Heteroaryl oder substituiertem Heteroaryl substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; oder

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; oder

Heteroaryl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes Heteroaryl; oder

Heteroaryloxy, substituiertes Heteroaryloxy, Heteroarylthio, substituiertes Heteroarylthio, Heteroarylamino, substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, substituiertes Diphenylamino, Cycloalkylamino, substituiertes Cycloalkylamino, Dicycloalkylamino, substituiertes Dicycloalkylamino, Cycloalkoxy oder substituiertes Cycloalkoxy ist, sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I.

Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl sowie verzweigte Isomere davon. Geeignete Alkenyl- und Alkynylgruppen sowie Alkoxy- und Alkylthiogruppen und andere, eine Alkyleinheit enthaltende Gruppen leiten sich von den genannten Alkylgruppen ab. Beispiele für erfindungsgemäss in Frage kommende Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Halogensubstituenten bedeuten bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom. Beispiele für 5- und 6-gliedrige aromatische Ringe mit Heteroatomen sind Thiophenyl, Furanyl und Pyridinyl. Als 5- bis 8-gliedrige Heteroaryle und Heterocycloalkyle sind beispielsweise Pyrazolidin, 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin, Hexahydropyridazin, 1,4,5-Oxadiazepan, 1,4,5-Thiadiazepan und 1,4,5-Oxadiazoxan zu nennen.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I vorzugsweise mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können. Geeignete Salzbildner sind beispielsweise in WO98/41089 beschrieben.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können. Unter den Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylamine und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methyl-hexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethyl-butylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-

amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumbasen, die zur Salzbildung geeignet sind, entsprechen z.B. der Formel  $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ , worin  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  und  $R_d$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$  Alkyl bedeuten. Andere geeignete Tetraalkylammoniumbasen mit anderen Anionen können beispielsweise durch Anionenaustauschreaktionen erhalten werden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkynyl, insbesondere Ethinyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, insbesondere Methylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, insbesondere Chlormethyl und Chlorethyl, Formyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl, insbesondere Acetyl, oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino oder Di-( $C_1$ - $C_4$ )-alkylamino sind. Hiervon sind Methyl, Ethyl, Ethinyl und Methoxy besonders bevorzugt.

In einer weiteren Gruppe bevorzugter Verbindungen der Formel I bedeutet  $R_2$  Phenyl, 2-Thiophenyl, 3-Thiophenyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl, wobei Phenyl besonders bevorzugt ist. Bevorzugt sind auch die entsprechenden substituierten Ringsysteme, wobei als Substituenten Halogen, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Formyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl und  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl in Frage kommen.

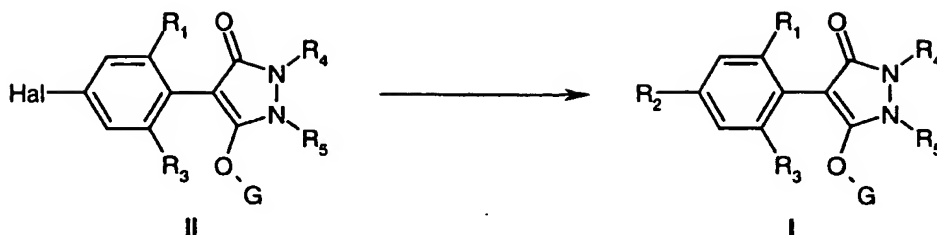
Andere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, dass  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_8$ -alkyl oder  $C_3$ - $C_8$ -Alkyl, das ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten kann, sind, oder  $R_4$  und  $R_5$  gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten, 5- bis 8-, insbesondere 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden. Besonders bevorzugt bilden  $R_4$  und  $R_5$  gemeinsam einen Rest  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$  oder  $-(CH_2)_4-$ , wobei diese Reste mit  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_8$ -alkoxy oder Hydroxyl substituiert sein können und eine 2 bis 6

Kohlenstoffatome enthaltene Alkylen- oder Alkenylenkette tragen können, welche durch Sauerstoff unterbrochen sein kann.

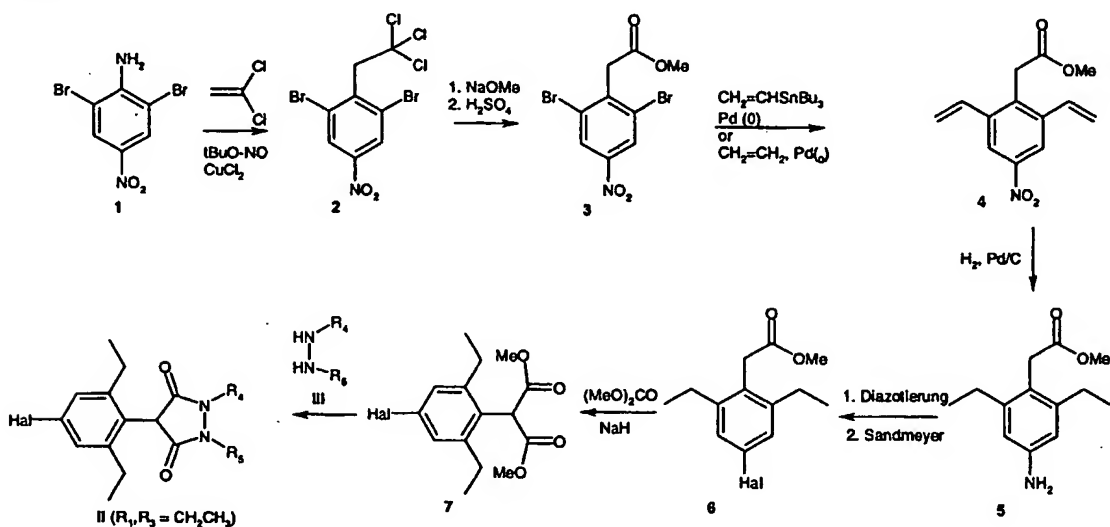
Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I weisen als Substituenten G Wasserstoff oder  $\text{COR}_{30}$ , insbesondere Pivaloyl,  $\text{C}(\text{O})\text{X}_3\text{R}_{31}$  oder  $\text{SO}_2\text{R}_{34}$  auf, worin  $\text{X}_3$  Sauerstoff oder Schwefel,  $\text{R}_{31}$   $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxyalkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder Phenyl, und  $\text{R}_{34}$   $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl, Phenyl, mit Chlor, Cyano oder Methyl substituiertes Phenyl; oder Heteroaryl oder mit Chlor, Cyano oder Methyl substituiertes Heteroaryl ist.

In einer weiteren bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_3$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkinyl, insbesondere Ethinyl,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio, insbesondere Methylthio, ist  $\text{R}_2$  Phenyl, 2-Thiophenyl, 3-Thiophenyl, 2-Furanyl oder 3-Furanyl, sind  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen Rest  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2-$  oder  $-(\text{CH}_2)_4-$ , wobei diese Reste mit  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkoxy substituiert sein können und ist G Wasserstoff oder  $\text{COR}_{30}$ , insbesondere Pivalyl, oder  $\text{C}(\text{O})\text{X}_3\text{R}_{31}$  auf, worin  $\text{X}_3$  Sauerstoff und  $\text{R}_{31}$   $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder Phenyl ist.

Die Verbindungen der Formel I können über an sich bekannte, z.B. in WO97/02243 oder den unten genannten Literaturstellen beschriebene Verfahren hergestellt werden, indem man z.B. den aromatischen Ring  $\text{R}_2$  einführt durch  $\text{Pd}(0)$  katalysierte Kreuzkupplung von aromatischen Zinnverbindungen wie z.B. Phenyl- Zinntrialkylverbindungen, (Stille, J.K. *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* 1986, 25, 508. Kwon, H.B.; McKee, B.H.; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 3114), oder Zinkverbindungen wie z.B. Phenyl-Zinkhalogeniden (Negishi, E.; Valente, L.F.; Kobayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3298. Knochel, P.; Singer, R. *Chem. Rev.* 1993, 93, 2117), oder aromatischen Borsäuren wie z.B. Furanyl-Borsäuren (Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* 1981, 11, 513), oder aromatischen Borsäureestern wie z.B. Phenyl-Borsäuredialkylestern (Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* 1989, 1405. Watanabe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synlett* 1992, 3, 207), oder aromatischen Grignardverbindungen wie z.B. Phenyl-Magnesiumbromid (Jendrella, H.; Chen, I. J., *Synthesis* 1990, 827; Widdowson, D. A.; Zhang, Y. Z., *Tetrahedron* 1986, 42, 2111) mit den Halogenverbindungen II (Hal = Chlor, Brom oder Iod).

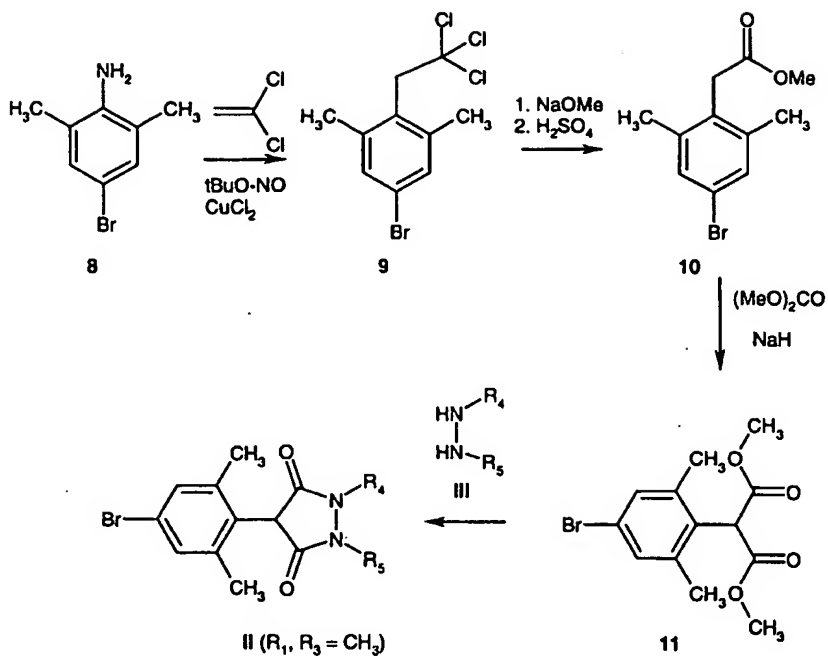


Die Verbindung der Formel II kann analog wie in WO97/02243 beschrieben hergestellt werden oder beispielsweise nach folgendem Schema für II mit  $R_1, R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$  (Hal = Cl, Br, I)

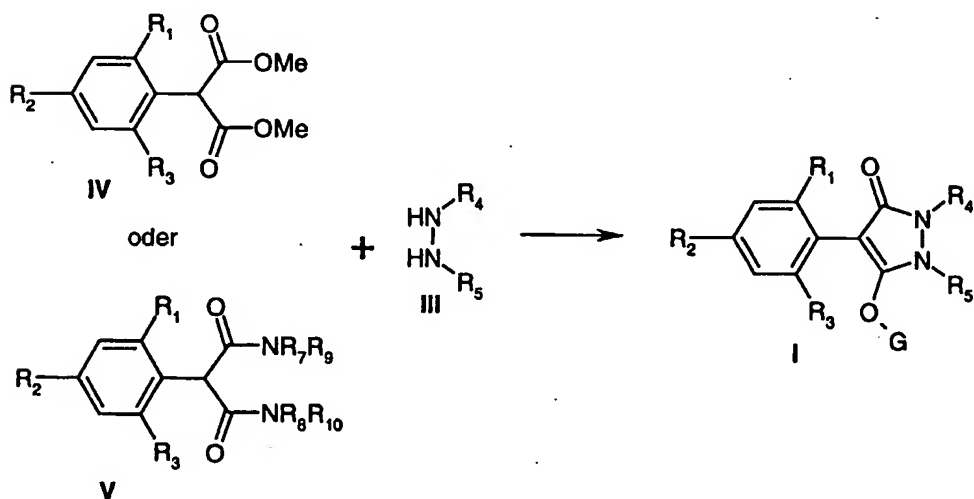


Die entsprechende Dimethylverbindung (II mit  $R_1, R_2 = \text{CH}_3$ ) kann beispielsweise nach folgendem Schema hergestellt werden:

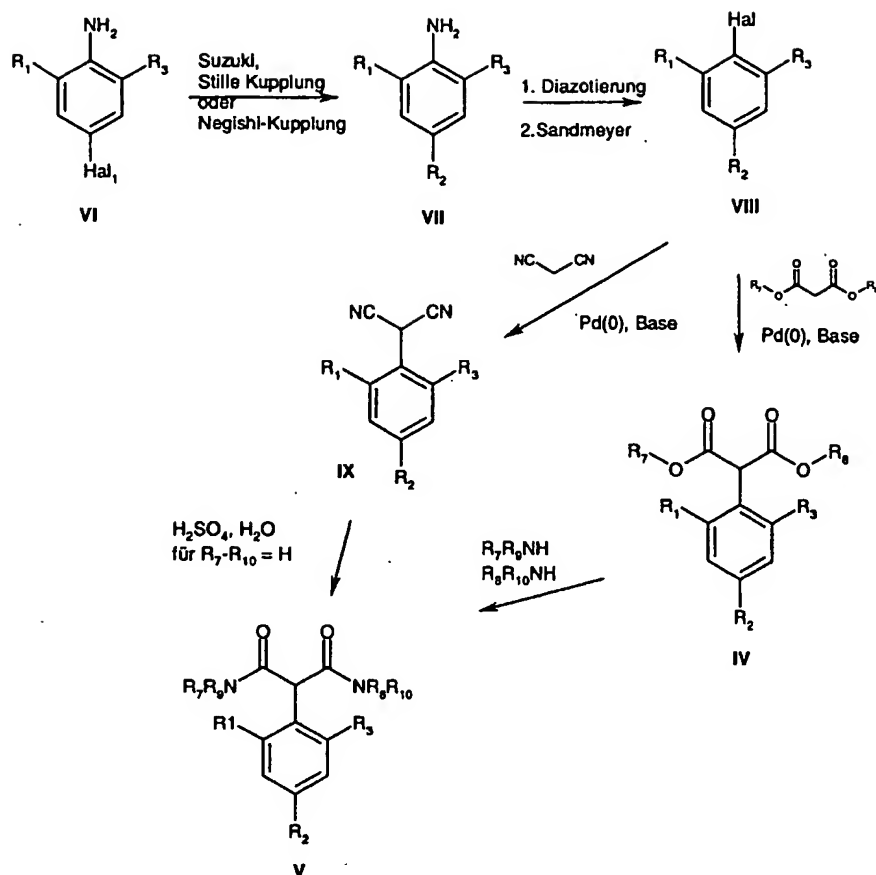
- 10 -



Eine andere Methode zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen basiert auf der Kupplung des Malonsäureesters IV oder Malondiamids V mit einem substituierten Hydrazin III.  $R_7$ -  $R_{10}$  kann dabei Wasserstoff und/oder Alkyl, insbesondere  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, und/oder Aryl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl, sein.



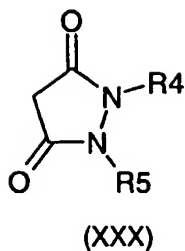
Der Malonsäureester IV oder das Malondiamid V kann beispielsweise durch Pd(0) katalysierte Kreuzkupplung nach folgendem Schema hergestellt werden:



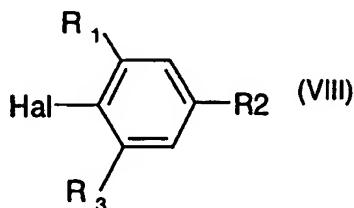
Die Suzuki-, Stille- oder Negishi-Kupplung von **VI** nach **VII** kann dabei entsprechend oben genannter Vorschriften durchgeführt werden ( $Hal_1 = Br$  oder  $I$ ), Diazotierung und Sandmeyer Reaktion (Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell; Longman Scientific & Technical 1989, page 923) führen zu Halogenverbindungen **VIII** ( $Hal_2 = Cl$ ,  $Br$  oder  $I$ ), die direkt zum Phenylmalonate **IV** durch  $Pd(0)$ -Kreuzkupplungen umgesetzt werden können (Kawatsura, M.; Hartwig, J.F. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1473). Ausgehend von **VIII** sind durch analoge  $Pd(0)$ -Kreuzkupplungen Malodinitrile **IX** erhältlich, aus denen Amide **V** erhältlich sind.

Verbindungen der Formel I, worin G Wasserstoff ist, können auch hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel XXX

- 12 -

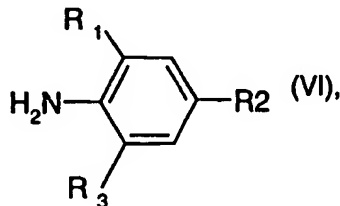


worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel VIII



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und Hal für Chlor, Brom oder Jod steht, in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, einer Base und eines Palladiumkatalysators bei Temperaturen von 30 bis 250 °C umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel XXX sind bekannt oder nach bekannten Verfahren, wie beispielsweise in J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), (4), 877-884 beschrieben, herstellbar. Die Verbindungen der Formel VIII können beispielsweise nach bekannten Methoden wie z.B. Sandmeyer-Reaktion aus den entsprechenden Anilinen der Formel VI



worin R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, über die Diazoniumsalze hergestellt werden. Derartige Reaktionen sind beispielsweise in Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition, B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell; Longman Scientific & Technical 1989, Seite 923 beschrieben. Die

Verbindungen der Formel VI sind bekannt, teilweise kommerziell erhältlich oder können analog zu bekannten hergestellt werden.

Geeignet für diese Reaktion sind Basen, wie Tri-Alkalimetallphosphate, Alkali- und Erdalkalimetallhydride, Alkali- und Erdalkalimetallamide oder Alkalimetallalkoholate, beispielsweise Tri-Kaliumphosphat, Natriumhydrid, Lithiumdiisopropylamid (LDA), Na-tert.-Butylat oder K-tert.-Butylat. Besonders bevorzugt sind Na-tert.-Butylat, K-tert.-Butylat sowie Trikaliumphosphat.

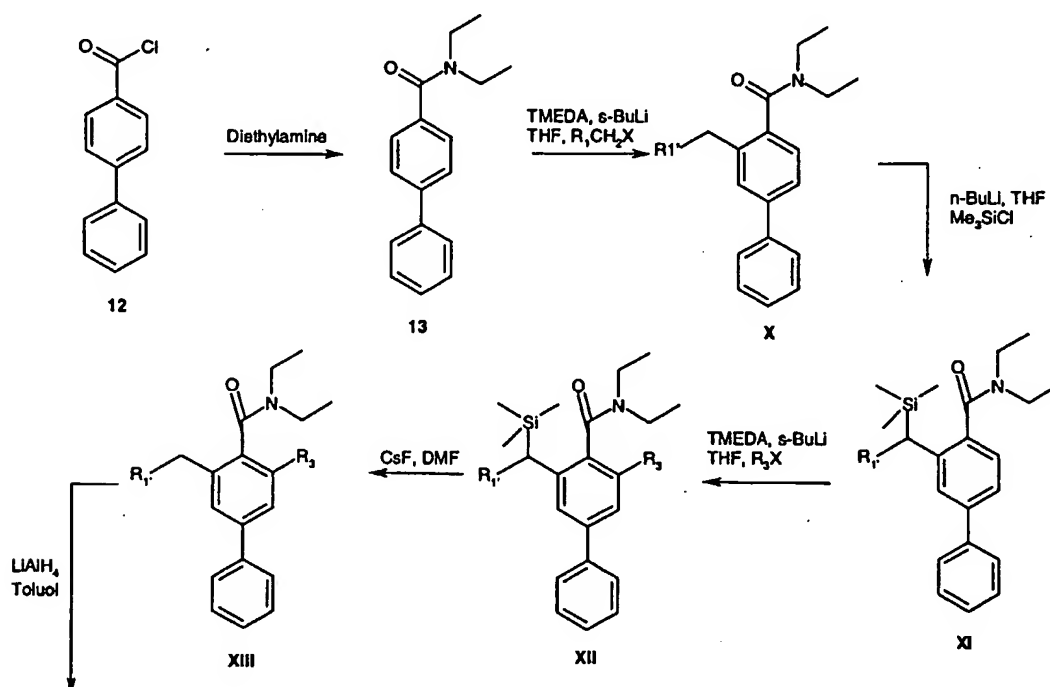
Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Xylol oder Toluol, Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder Ethylenglykoldimethylether, Dimethylsulfoxid oder tertiäre Amide wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidinon oder Dimethylacetamid oder acyclische Harnstoffe wie N,N'-Dimethylpropylenharnstoff.

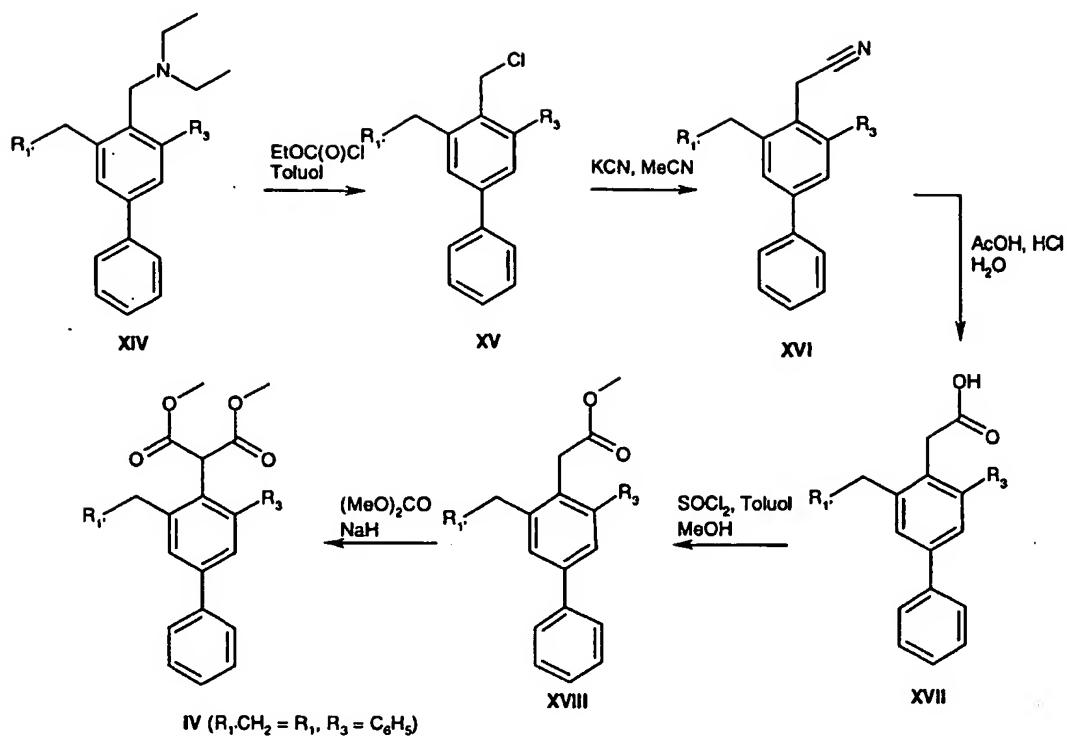
Die für die C-C-Verknüpfungsreaktion einer Verbindung der Formel XXX mit einer Verbindung der Formel VIII in Betracht kommenden Palladiumkatalysatoren sind generell Palladium(II)- oder Palladium(0)-Komplexe wie z.B. Palladium(II)-dihalogenide, Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-sulfat, Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, Bis-(tricyclopentylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, Bis-(tricyclohexylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, Bis-(dibenzylidenaceton)-palladium(0) oder Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0). Der Palladiumkatalysator kann auch aus Palladium(II)- oder Palladium(0)-Verbindungen durch Komplexierung mit den gewünschten Liganden 'in situ' hergestellt werden, indem z.B. das zu komplexierende Palladium(II)-Salz beispielsweise Palladium(II)-dichlorid ( $\text{PdCl}_2$ ) oder Palladium(II)-acetat ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) zusammen mit dem gewünschten Liganden beispielsweise Triphenylphosphin ( $\text{PPh}_3$ ), tricyclopentylphosphin oder Tricyclohexylphosphin zusammen mit dem gewählten Lösungsmittel, eine Verbindung der Formel VIII, eine Verbindung der Formel XXX und Base vorgelegt wird. Bidendate Liganden kommen auch in Frage, wie zum Beispiel 1,1'-Bis-(Diphenylphosphino)ferrocen oder 1,2-Bis-(Diphenylphosphino)ethan. Durch Erwärmung des Reaktionsmediums bildet sich dann 'in situ' der für die C-C-Kopplungsreaktion gewünschte Palladium(II)- bzw. Palladium(0)-Komplex, welcher dann die C-C-Kopplungsreaktion startet.

Die Palladiumkatalysatoren werden in einer Menge von 0,001 – 50 Mol%, bevorzugt in einer Menge von 0,1 – 15 Mol% bezogen auf die Verbindung der Formel VIII eingesetzt.

Die Reaktionstemperaturen werden in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels und gegebenenfalls des Drucks gewählt. Vorzugsweise wird die Reaktion bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Eine weitere Synthesevariante verläuft über die Orthofunktionalisierung eines Bi-Aromaten: Hierbei ist zu beachten, dass vor der Einführung des zweiten ortho-Substituenten ( $R_3$ ) eine gegebenenfalls vorhandene ortho- $CH_2$ -Position vor kompetitiver Metallierung geschützt werden muss.





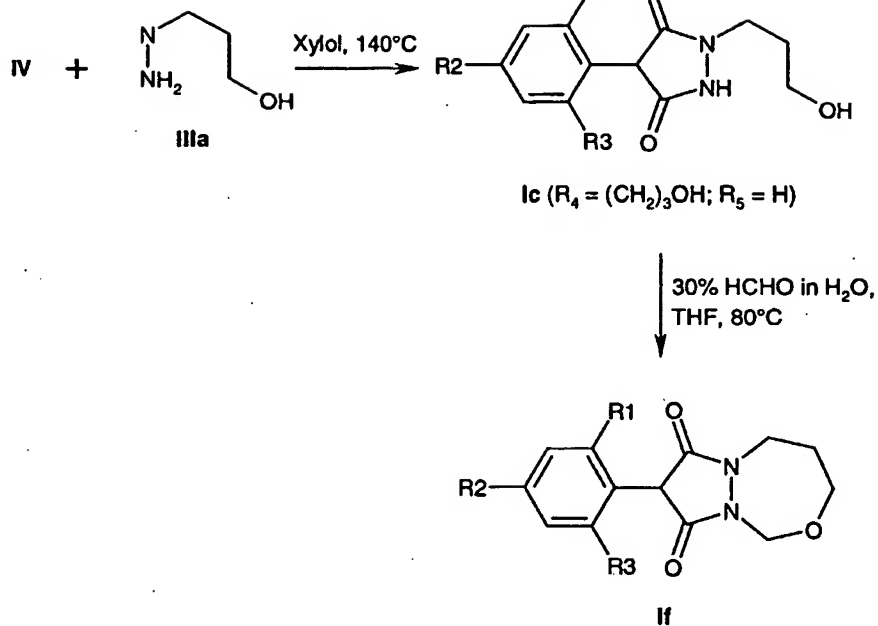
Verbindungen des Typs **If** können durch Aminoalbildung mit Aldehyden (hier mit Formaldehyd) zyklisiert werden. **Ic** ist durch Reaktion von Hydrazinalkohlen wie

beispielsweise

IIIa

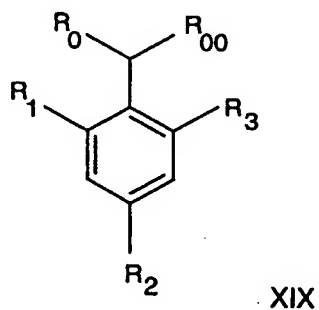
mit

IV



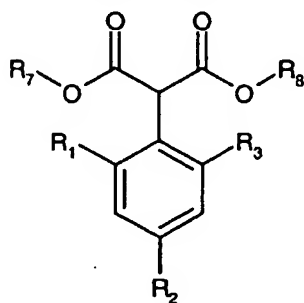
zugänglich.

Die folgenden Zwischenprodukte der Formel XIX, die in den oben beschriebenen Synthesen zur Anwendung kommen und speziell dafür entwickelt wurden, sind neu und stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar:

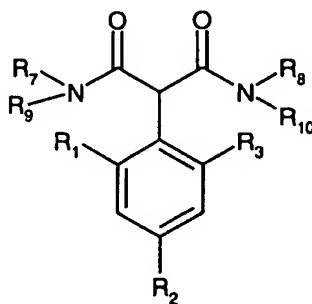


worin R<sub>0</sub> COOR<sub>7</sub>, COOR<sub>8</sub>, CONR<sub>7</sub>R<sub>9</sub>, CONR<sub>8</sub>R<sub>10</sub> oder Cyano und R<sub>00</sub> Wasserstoff, COOR<sub>7</sub>, COOR<sub>8</sub>, CONR<sub>7</sub>R<sub>9</sub>, CONR<sub>8</sub>R<sub>10</sub> oder Cyano ist, und R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> sowie R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

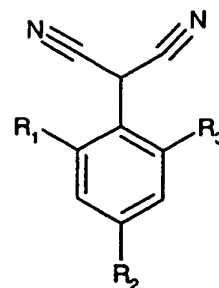
Bevorzugte Zwischenprodukte entsprechen den Formeln



IV



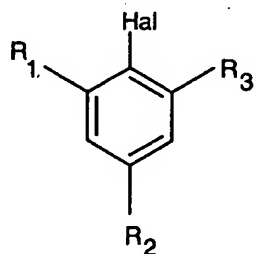
V



IX

worin die Substituenten die angegebenen Bedeutungen haben.

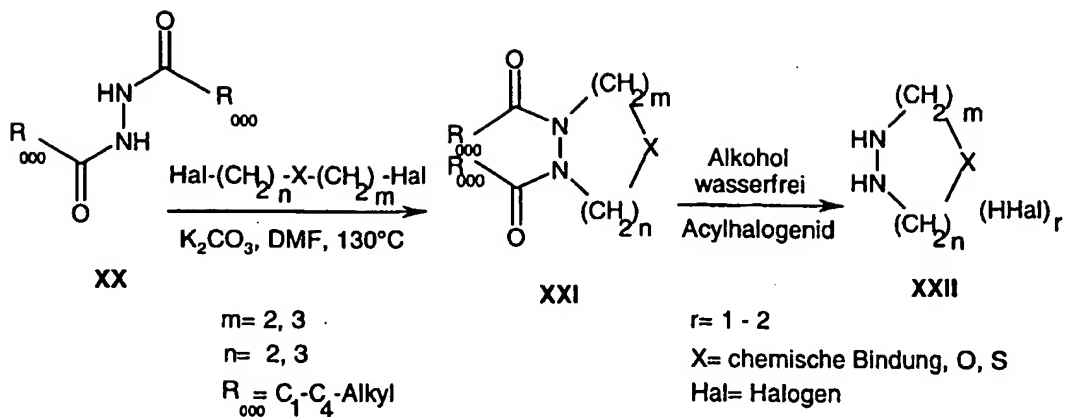
Auch die folgenden Zwischenprodukte der Formel VIII, die in den oben beschriebenen Synthesen zur Anwendung kommen und speziell dafür entwickelt wurden, sind neu und stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar:



VIII,

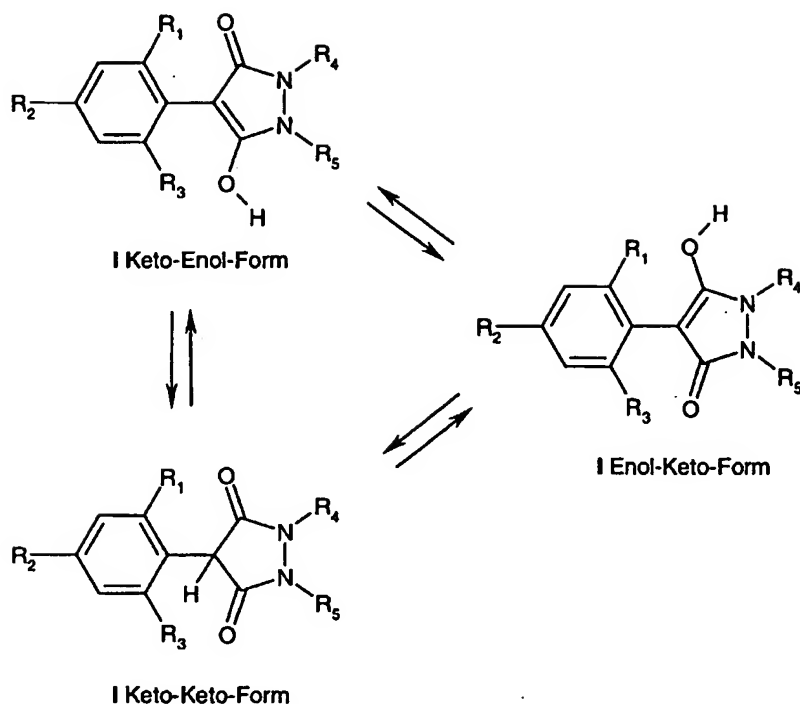
worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, und Hal Chlor, Brom oder Jod ist, wobei Hal verschieden von Jod ist, wenn  $R_1$  und  $R_3$  Methyl sind, und  $R_2$  Phenyl ist.

Für die erfindungsgemässen Verbindungen benötigte Hydrazinkomponenten können nach einem neuen Verfahren hergestellt werden. Dieses ist somit auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Stufe in wasserfreiem Alkohol direkt mit wasserfreier Halogenwasserstoffsäure oder mit in situ erzeugter Halogenwasserstoffsäure, z.B. aus der Einwirkung von Methanol auf Acetylchlorid, durchgeführt wird.

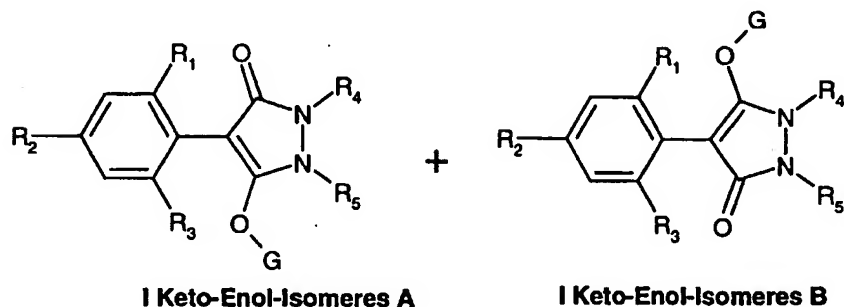


In situ, und dies ist bevorzugt, kann die Halogenwasserstoffsäure durch Umsetzung von wasserfreiem Alkohol wie Methanol, mit einem Acylhalogenid wie Acetylhalogenid erzeugt werden. Bevorzugte Halogenwasserstoffsäure ist Chlorwasserstoffsäure.

Der Substituent G kann durch Reaktion der Verbindungen vom Typ I mit organischen oder anorganischen Säuren unter wasserentziehenden Bedingungen bzw in Gegenwart eines Kupplungsreagenz eingeführt werden. Auch Säurechloride und Säureanhydride eignen sich hierzu gut. Dabei ist zu beachten, dass - in Abhängigkeit der Art der Substituenten  $R_1, R_3, R_4$  und  $R_5 - R_{10}$  die Verbindung der Formel I als geometrisches und/oder optisches Isomerengemisch sowie als Tautomerengemisch vorliegen kann. Für  $G = H$  kann zum Beispiel Verbindung I in den folgenden drei sich im Gleichgewicht befindlichen Tautomeren vorliegen:



Deshalb können beim Einführen von G bei  $R_4 \neq R_5$  zwei zusätzliche geometrische Isomere entstehen:



Die Umsetzungen zu Verbindungen der Formel I werden vorteilhafterweise in aprotischen, inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen. Solche Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol oder Cyclohexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, Diethylformamid oder N-Methylpyrrolidinon. Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+120^{\circ}\text{C}$ . Die Umsetzungen verlaufen im allgemeinen leicht exotherm und können in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zum

Abkürzen der Reaktionszeit oder auch zum Einleiten der Umsetzung kann gegebenenfalls für kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches aufgewärmt werden. Die Reaktionszeiten können ebenfalls durch Zugabe einiger Tropfen Base als Reaktionskatalysator verkürzt werden. Als Basen sind insbesondere tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Chinuclidin, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en geeignet. Als Basen können aber auch anorganische Basen wie Hydride wie Natrium- oder Calciumhydrid, Hydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat oder Hydrogencarbonate wie Kalium- und Natriumhydrogencarbonat verwendet werden. Die Verbindungen der Formel I können auf übliche Weise durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des festen Rückstandes in Lösungsmitteln, in denen sie sich nicht gut lösen, wie Ether, aromatischen Kohlenwasserstoffe oder chlorierten Kohlenwasserstoffe, gereinigt werden.

Für die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel I oder diese enthaltende Mittel kommen alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung, sowie verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die kontrollierte Wirkstoffabgabe. Dazu wird der Wirkstoff in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Die Verbindungen der Formel I können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, als Herbizide eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I bzw. mindestens einen Wirkstoff der Formel I und in der Regel einen oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen

werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Formulierungshilfsstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

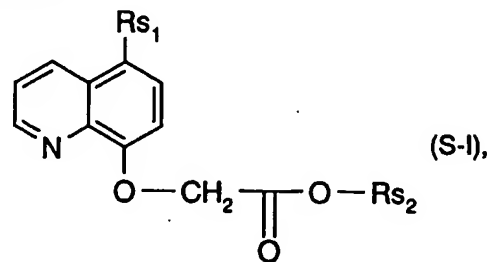
Die Wirkstoffe der Formel I werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 4 kg/ha, insbesondere 0,005 bis 2 kg/ha eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des Unkrauts sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch herbizide und wuchshemmende Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in

Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle befähigen. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind, wie z.B. IMI Maize, Poast Protected Maize, Liberty Link Maize, B.t./Liberty Link Maize, IMI/Liberty Link Maize, IMI/Liberty Link/B.t. Maize, Roundup Ready Maize und Roundup Ready/B.t. Maize. Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um mono- als auch um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Die Verbindung der Formel I läßt sich mit Vorteil mit einer Reihe von weiteren bekannten Herbiziden, vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Sulfonylhamstoffe, Harnstoffe, Chloracetanilide, Chloracetamide, Diphenylether, Nitroaniline, Oxadiazolone, Pyrazole, Triazine, (Hetero-)Aryloxypropionsäuren, Carbamate, Thiocarbamate, Thiatriazine, Cyclohexandione, Imidazolinone, Triazolopyrimidinsulfonamide, Pyrimidinyloxyipyridincarbonsäuren, Pyrimidinyloxybenzoesäuren, mischen. Man erhält dadurch beispielsweise eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und in vielen Fällen auch eine Erhöhung der Selektivität bezüglich der Nutzpflanzen. Die Mischungspartner der Verbindung der Formel I können gegebenenfalls auch in Form von Estern oder Salzen vorliegen, wie sie z. B. in The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC, genannt sind.

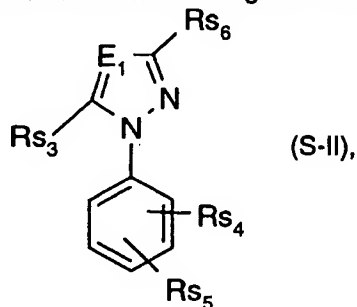
Die Verbindung der Formel I sowie Mischungen davon mit den oben genannten weiteren Herbiziden können auch in Kombination mit Safenern verwendet werden. Vorzugsweise kommen folgende Safener in Betracht:  
eine Verbindung der Formel S-I



worin

Rs<sub>1</sub>, Wasserstoff oder Chlor und

Rs<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeutet; oder eine Verbindung der Formel S-II

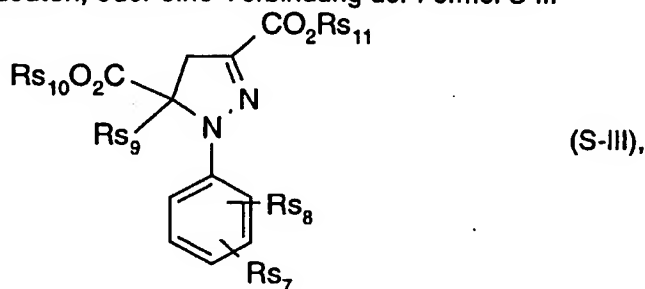


worin E, Stickstoff oder Methin;

Rs<sub>3</sub> -CCl<sub>3</sub>, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl;

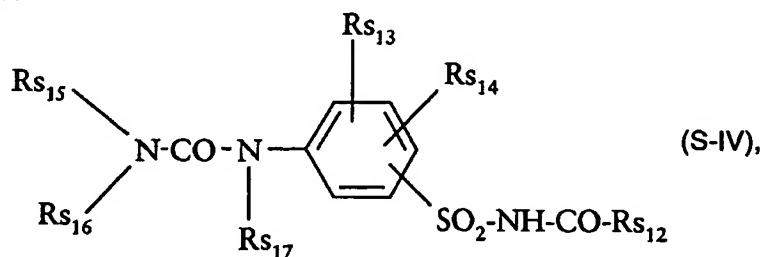
Rs<sub>4</sub> und Rs<sub>5</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und

Rs<sub>6</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten; oder eine Verbindung der Formel S-III

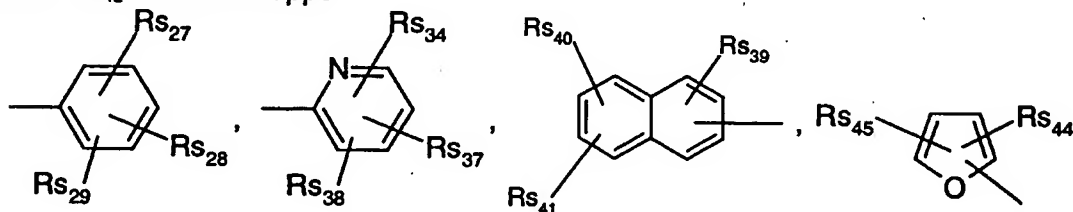


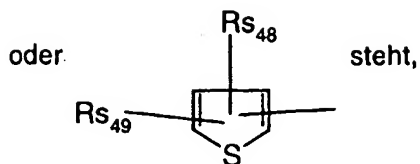
worin Rs<sub>7</sub> und Rs<sub>8</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und

Rs<sub>9</sub>, Rs<sub>10</sub> und Rs<sub>11</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, oder eine Verbindung der Formel S-IV



worin Rs<sub>12</sub> für eine Gruppe





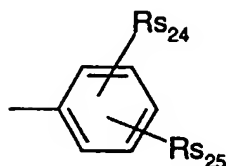
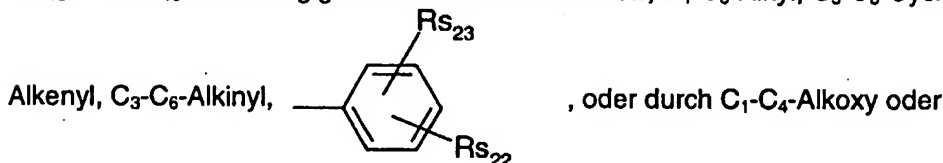
Rs<sub>13</sub> Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, -COOH, -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -CONRs<sub>18</sub>Rs<sub>19</sub>, -C(O)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C(O)-Phenyl, oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeutet, oder -SO<sub>2</sub>NRs<sub>20</sub>Rs<sub>21</sub> oder -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet;

Rs<sub>18</sub>, Rs<sub>19</sub>, Rs<sub>20</sub> und Rs<sub>21</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, oder Rs<sub>18</sub> und Rs<sub>19</sub> oder Rs<sub>20</sub> und Rs<sub>21</sub> bilden zusammen eine C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs<sub>14</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, -COOH oder -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet;

oder Rs<sub>13</sub> und Rs<sub>14</sub> bilden zusammen eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann, oder Rs<sub>13</sub> und Rs<sub>14</sub> bilden zusammen eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann, oder Rs<sub>13</sub> und Rs<sub>14</sub> bilden zusammen eine C<sub>4</sub>-Alkadienylbrücke, die durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann;

Rs<sub>15</sub> und Rs<sub>18</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-



substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten; oder Rs<sub>15</sub> und Rs<sub>18</sub> bilden

zusammen eine C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO<sub>2</sub>, NH oder -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs<sub>22</sub>, Rs<sub>23</sub>, Rs<sub>24</sub> und Rs<sub>25</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COORs<sub>26</sub>, Trifluoromethyl, Nitro oder Cyano stehen, wobei Rs<sub>26</sub> jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Halogen-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Halogen-C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist; oder Furyl oder Thienyl; oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyphenyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylphenyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxyphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthiocarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthiocarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonyl oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, welches seinerseits am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert sein kann, oder Dioxolan-2-yl, welches seinerseits durch ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder Dioxan-2-yl, welches seinerseits durch ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, welches durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy carbonyl substituiert ist, bedeutet;

Rs<sub>17</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht;

Rs<sub>27</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Methoxy;

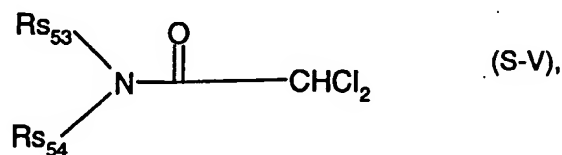
Rs<sub>28</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, -COOH oder -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten;

Rs<sub>29</sub> Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, -COOH, -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -CONRs<sub>30</sub>Rs<sub>31</sub>, C(O)-Phenyl, oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeutet, oder -SO<sub>2</sub>NRs<sub>32</sub>Rs<sub>33</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen bedeutet, oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy bedeutet; wobei Rs<sub>30</sub> und Rs<sub>31</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, oder Rs<sub>30</sub> und Rs<sub>31</sub> bilden zusammen eine C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)- unterbrochen sein kann und Rs<sub>32</sub> und Rs<sub>33</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, oder Rs<sub>32</sub> und Rs<sub>33</sub> bilden zusammen eine C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)- unterbrochen sein kann;

Rs<sub>34</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, -COOH, -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder CONRs<sub>35</sub>Rs<sub>36</sub> bedeutet, wobei Rs<sub>35</sub> und Rs<sub>36</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, oder Rs<sub>35</sub> und Rs<sub>36</sub> bilden zusammen eine C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)- unterbrochen sein kann;

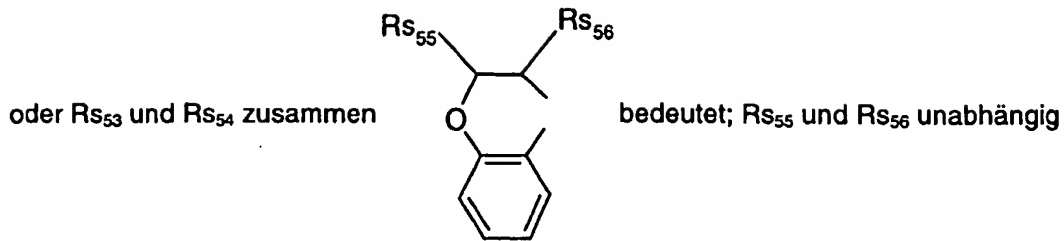
Rs<sub>37</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -COOH, -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl oder

Methoxy bedeutet, oder  $Rs_{34}$  und  $Rs_{37}$  bilden zusammen eine  $C_3$ - $C_4$ -Alkylenbrücke;  
 $Rs_{38}$  Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet;  
 $Rs_{39}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, -COOH, -COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy;  
 $Rs_{40}$  Wasserstoff, Halogen, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, -COOH, -COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $CONRs_{42}Rs_{43}$  bedeutet;  
 $Rs_{41}$  für Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht; oder  $Rs_{40}$  und  $Rs_{41}$  bilden zusammen eine  $C_3$ - $C_4$ -Alkylenbrücke;  
 $Rs_{42}$  und  $Rs_{43}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, oder  $Rs_{42}$  und  $Rs_{43}$  bilden zusammen eine  $C_4$ - $C_6$ -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N( $C_1$ - $C_4$ -Alkyl)- unterbrochen sein kann;  
 $Rs_{44}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, -COOH, -COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy;  
 $Rs_{45}$  Wasserstoff, Halogen, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, -COOH, -COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $CONRs_{46}Rs_{47}$  bedeutet;  
 $Rs_{46}$  und  $Rs_{47}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, oder  $Rs_{46}$  und  $Rs_{47}$  bilden zusammen eine  $C_4$ - $C_6$ -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N( $C_1$ - $C_4$ -Alkyl)- unterbrochen sein kann;  
 $Rs_{48}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, -COOH, -COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Trifluormethyl oder Methoxy;  
 $Rs_{49}$  Wasserstoff, Halogen, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, -COOH, -COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $CONRs_{50}Rs_{51}$  bedeutet;  
 $Rs_{51}$  und  $Rs_{52}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, oder  $Rs_{51}$  und  $Rs_{52}$  bilden zusammen eine  $C_4$ - $C_6$ -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N( $C_1$ - $C_4$ -Alkyl)- unterbrochen sein kann;  
 oder eine Verbindung der Formel S-V

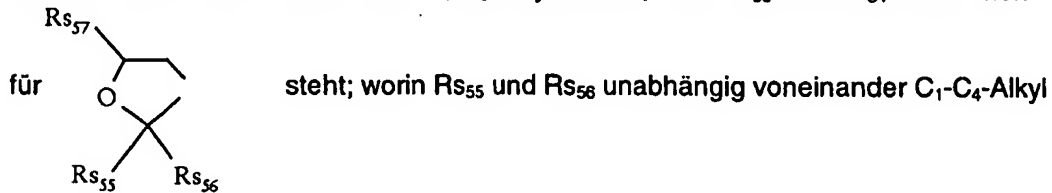


worin  $Rs_{53}$  und  $Rs_{54}$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl bedeuten;

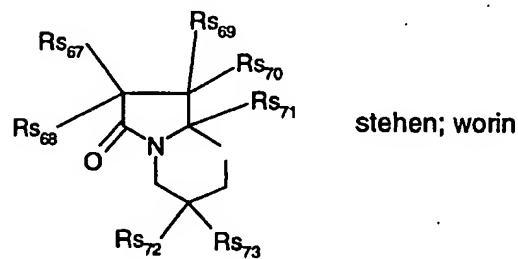
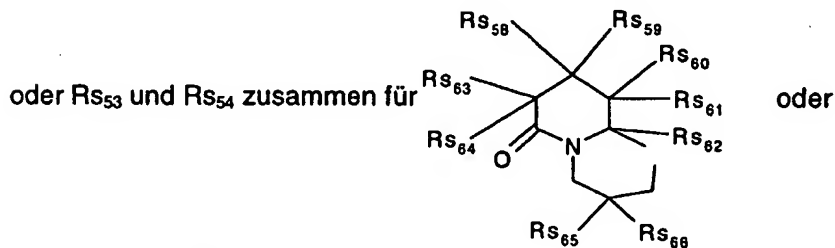
- 27 -



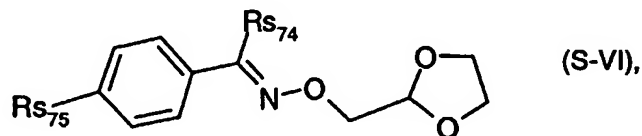
voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen; oder  $Rs_{53}$  und  $Rs_{54}$  zusammen



bedeuten, oder  $Rs_{55}$  und  $Rs_{56}$  zusammen  $-(CH_2)_5-$  bedeutet;

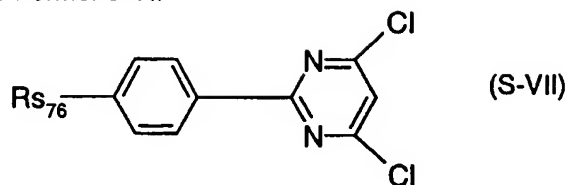


$Rs_{58}$ ,  $Rs_{59}$ ,  $Rs_{60}$ ,  $Rs_{61}$ ,  $Rs_{62}$ ,  $Rs_{63}$ ,  $Rs_{64}$ ,  $Rs_{65}$ ,  $Rs_{66}$ ,  $Rs_{67}$ ,  $Rs_{68}$ ,  $Rs_{69}$ ,  $Rs_{70}$ ,  $Rs_{71}$ ,  $Rs_{72}$  und  $Rs_{73}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel S-VI

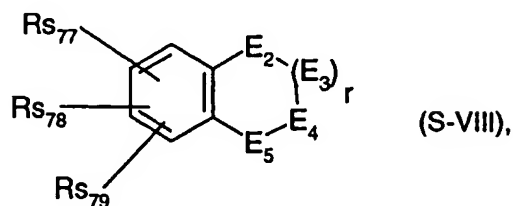


worin  $Rs_{75}$  Wasserstoff oder Chlor und  $Rs_{74}$  Cyano oder Trifluormethyl bedeutet,

oder eine Verbindung der Formel S-VII



worin  $Rs_{76}$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet,  
oder der Formel S-VIII



worin

$r$  0 oder 1 bedeutet;

$Rs_{77}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, welches durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylsulfonyl, Nitro, Cyano, -COOH, COO- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, - $NR_{80}R_{81}$ , - $SO_2NR_{82}R_{83}$  oder -CON $R_{84}R_{85}$  substituiert sein kann;

$Rs_{78}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Trifluormethyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy;

$Rs_{79}$  Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet;

$Rs_{80}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl;

$Rs_{81}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet; oder

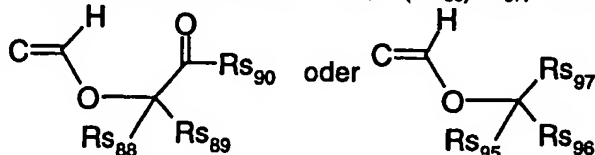
$Rs_{80}$  und  $Rs_{81}$  zusammen eine  $C_4$ - oder  $C_5$ -Alkylengruppe bilden;

$Rs_{82}$ ,  $Rs_{83}$ ,  $Rs_{84}$  und  $Rs_{85}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten;

oder  $Rs_{82}$  zusammen mit  $Rs_{83}$  oder  $Rs_{84}$  zusammen mit  $Rs_{85}$  unabhängig voneinander  $C_4$ - oder  $C_5$ -Alkylen bedeuten, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NH- oder -N( $C_1$ - $C_4$ -Alkyl)- ersetzt sein können;

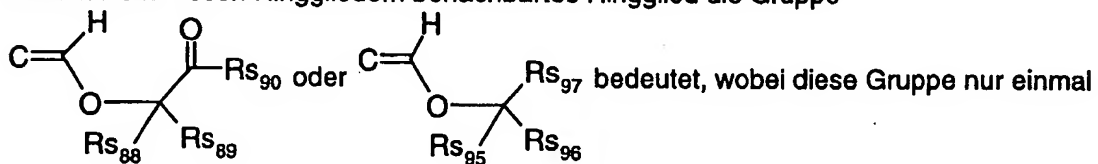
$E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  und  $E_5$  unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C( $Rs_{86}$ ) $Rs_{87}$ , Carbonyl, -

NH-, -N( $C_1$ - $C_8$ -Alkyl)-, eine Gruppe



bedeuten,

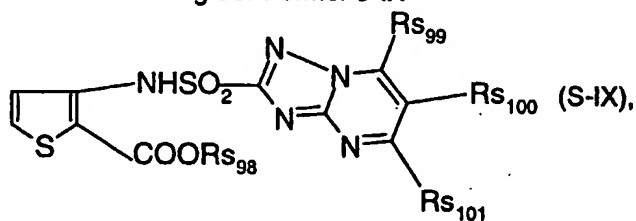
$Rs_{86}$  und  $Rs_{87}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl bedeuten; oder  
 $Rs_{86}$  und  $Rs_{87}$  zusammen  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen bedeuten;  
 $Rs_{88}$  und  $Rs_{89}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl bedeuten; oder  
 $Rs_{88}$  und  $Rs_{89}$  zusammen eine  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppe bilden;  
 $Rs_{90}$  für  $Rs_{91}$ -O-,  $Rs_{92}$ -S- oder  $-NRs_{93}Rs_{94}$  steht;  
 $Rs_{91}$  und  $Rs_{92}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_8$ -alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy- $C_1$ - $C_8$ -alkyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_8$ -alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert sein kann, oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Halogenalkenyl, Phenyl- $C_3$ - $C_6$ -alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyl, Phenyl- $C_3$ - $C_6$ -alkinyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl bedeuten;  
 $Rs_{93}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Phenyl, Phenyl- $C_1$ - $C_8$ -alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano,  $-OCH_3$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $CH_3SO_2$ - substituiert sein können,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_8$ -alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyl bedeutet;  
 $Rs_{94}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyl bedeutet; oder  
 $Rs_{93}$  und  $Rs_{94}$  zusammen  $C_4$ - oder  $C_5$ -Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch  $-NH$ - oder  $-N(C_1-C_4-Alkyl)-$  ersetzt sein können;  
 $Rs_{95}$  und  $Rs_{96}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl bedeuten; oder  
 $Rs_{95}$  und  $Rs_{96}$  zusammen eine  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppe bilden; und  
 $Rs_{97}$   $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_4$ -Alkinyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß  
a) mindestens eines der Ringglieder  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  oder  $E_5$  Carbonyl bedeutet, und ein zu diesem bzw. diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe



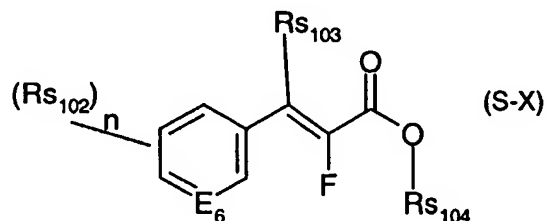
vorkommt; und

b) zwei benachbarte Ringglieder  $E_2$  und  $E_3$ ,  $E_3$  und  $E_4$  und  $E_4$  und  $E_5$  nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;

oder eine Verbindung der Formel S-IX



worin  $Rs_{98}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkynyl; und  $Rs_{99}$ ,  $Rs_{100}$  und  $Rs_{101}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten  $Rs_{99}$ ,  $Rs_{100}$  und  $Rs_{101}$  verschieden von Wasserstoff ist; oder eine Verbindung der Formel S-X

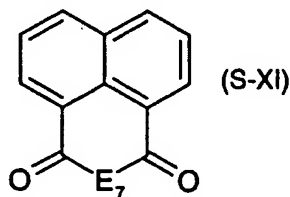


worin  $E_6$  Stickstoff oder Methin,  $n$  für den Fall, daß  $E_6$  Stickstoff bedeutet, 0, 1, 2 oder 3 und für den Fall, daß  $E_6$  Methin bedeutet, 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,  $Rs_{102}$  Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder Phenoxy, oder durch  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenoxy bedeutet;

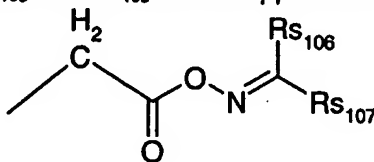
$Rs_{103}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;

$Rs_{104}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkenyloxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkinyloxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl bedeutet;

oder eine Verbindung der Formel S-XI

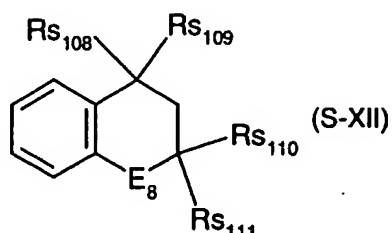


worin  $E_7$  Sauerstoff oder N- $Rs_{105}$  und  $Rs_{105}$  eine Gruppe der Formel

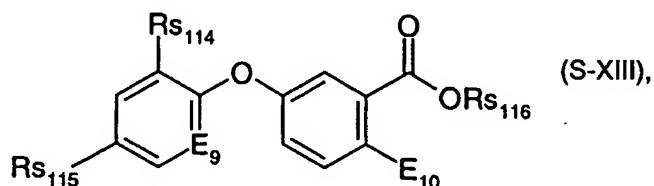


bedeutet, worin  $Rs_{106}$  und  $Rs_{107}$  unabhängig voneinander Cyano, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl, Aryl, Phenyl oder Heteroaryl, oder durch  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -

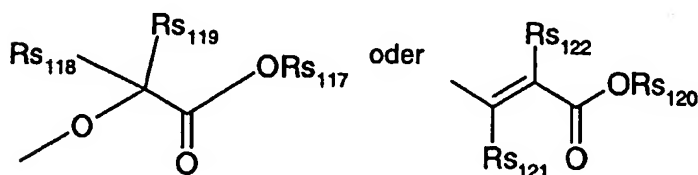
Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;  
oder eine Verbindung der Formel S-XII



worin E<sub>8</sub> Sauerstoff, Schwefel, Sulfinyl, Sulfonyl oder Methin bedeutet,  
Rs<sub>108</sub> und Rs<sub>109</sub> unabhängig voneinander CH<sub>2</sub>COORs<sub>112</sub> oder COORs<sub>113</sub> oder zusammen eine Gruppe der Formel -(CH<sub>2</sub>)C(O)-O-C(O)-(CH<sub>2</sub>)- bedeuten, und Rs<sub>112</sub> und Rs<sub>113</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, ein Metall- oder ein Ammonium- Kation bedeuten; und Rs<sub>110</sub> und Rs<sub>111</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten; oder eine Verbindung der Formel S-XIII



worin Rs<sub>114</sub> und Rs<sub>115</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl bedeuten, Rs<sub>116</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation bedeutet;  
E<sub>9</sub> Stickstoff, Methin, C-F oder C-Cl und  
E<sub>10</sub> eine Gruppe der Formel

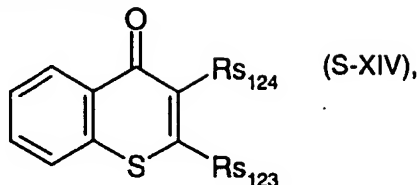


bedeutet, worin Rs<sub>118</sub>, Rs<sub>119</sub>,

Rs<sub>121</sub> und Rs<sub>122</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten;  
Rs<sub>117</sub> und Rs<sub>120</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation

bedeuten;

oder eine Verbindung der Formel S-XIV

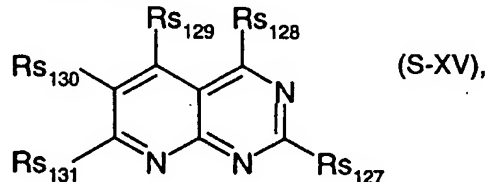


worin Rs<sub>123</sub> Wasserstoff, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthiocarbonyl, -NH-Rs<sub>125</sub>, -C(O)NH-Rs<sub>126</sub>, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

Rs<sub>124</sub> Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl bedeutet; und

Rs<sub>125</sub> und Rs<sub>126</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

oder eine Verbindung der Formel S-XV



worin Rs<sub>127</sub> und Rs<sub>128</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten;

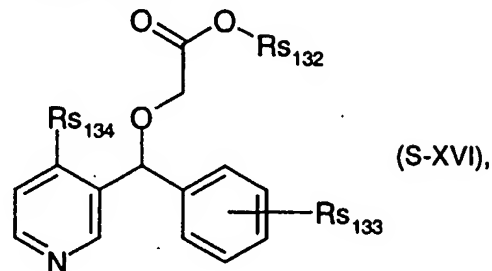
Rs<sub>129</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl, Phenyl, Heteroaryl, OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl bedeutet;

Rs<sub>130</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl, Phenyl, Heteroaryl, Cyano, Nitro, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, SO<sub>2</sub>-OH, i- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylsulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-sulfonyl bedeutet;

Rs<sub>131</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl, Phenyl, Heteroaryl, OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-1-yl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Naphtoxy, Phenylamino, Benzoyloxy oder Phenylsulfonyloxy bedeutet;

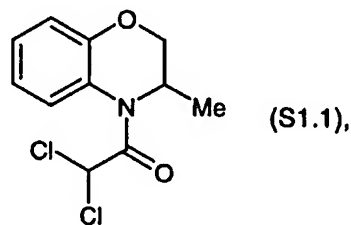
oder eine Verbindung der Formel S-XVI



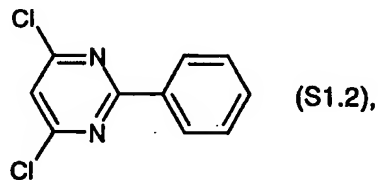
worin Rs<sub>132</sub> Wasserstoff, C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkynyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet;

Rs<sub>133</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Rs<sub>134</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten; mit der Maßgabe, daß Rs<sub>133</sub> und Rs<sub>134</sub> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, enthält.

Für das erfindungsgemäße Mittel ganz besonders bevorzugte Safener sind ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel S1.1

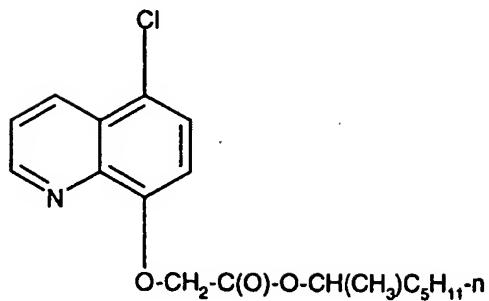


und der Verbindung der Formel S1.2



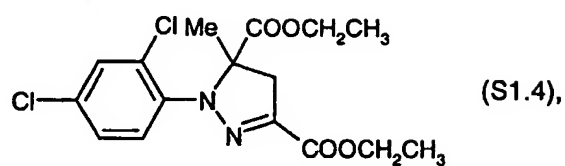
und der Verbindung der Formel SS1.3

- 34 -



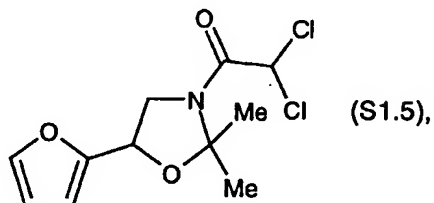
(S1.3),

und der Verbindung der Formel S1.4



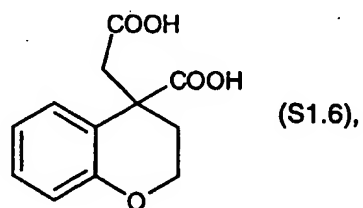
(S1.4),

und der Verbindung der Formel S1.5



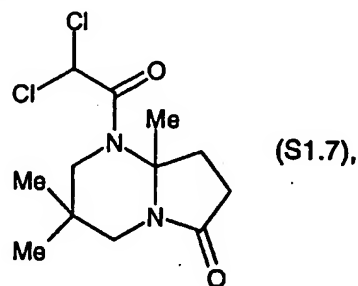
(S1.5),

und der Verbindung der Formel S1.6



(S1.6),

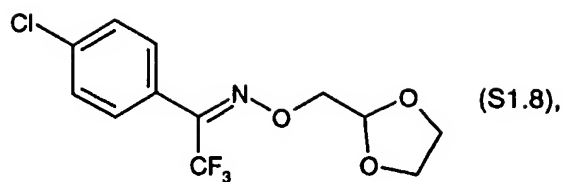
und der Verbindung der Formel S1.7



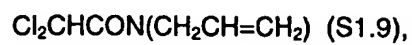
(S1.7),

und der Verbindung der Formel S1.8

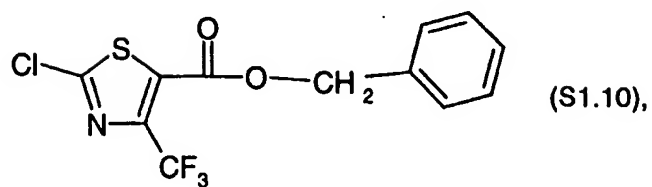
- 35 -



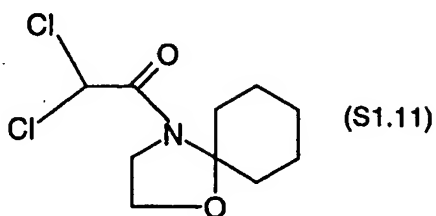
und der Formel S1.9



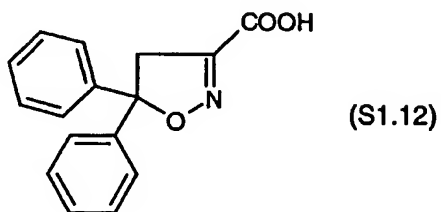
und der Formel S1.10



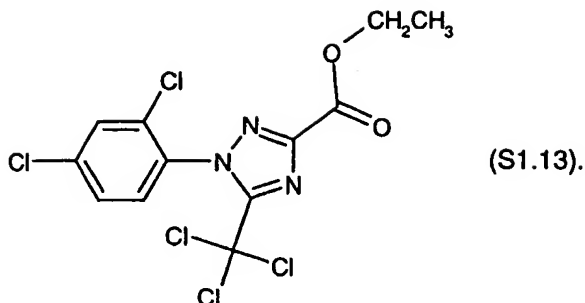
und der Formel S1.11



und der Formel S1.12



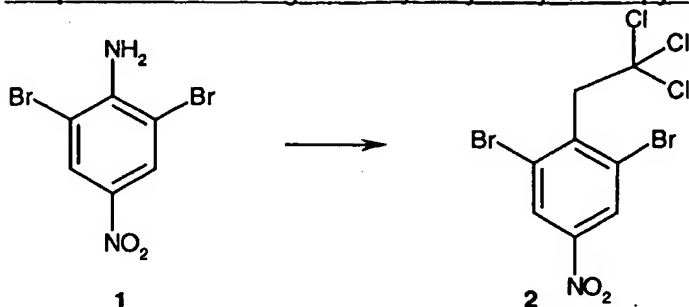
und der Formel S1.13



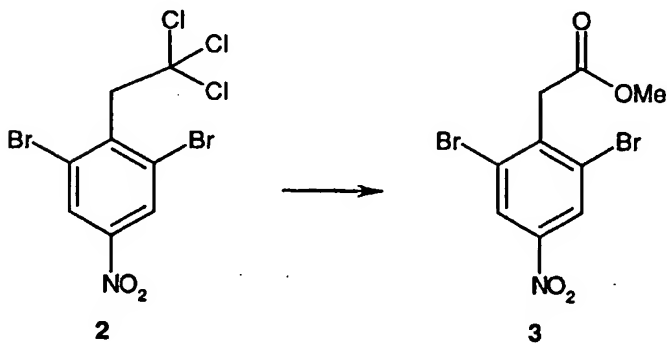
Die Verbindungen der Formel S1.1 bis S1.13 sind bekannt und beispielsweise im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 61 (Formel S1.1, Benoxacor), 304 (Formel S1.2, Fenclorim), 154 (Formel S1.3, Cloquintocet), 462 (Formel S1.4, Mefenpyr-diethyl), 377 (Formel S1.5, Furilazol), 363 (Formel S1.8, Fluxofenim), 213 (Formel S1.9, Dichlormid) und 350 (Formel S1.10, Flurazole) beschrieben. Die Verbindung der Formel S1.11 ist unter der Bezeichnung MON 4660 (Monsanto) bekannt und z.B. in EP-A-0 436 483 beschrieben.

Die Verbindung der Formel S1.6 (AC 304415) ist beispielsweise in der EP-A-0 613 618, die Verbindung der Formel S1.7 in der DE-A-2948535 beschrieben. Die Verbindung der Formel S1.12 ist in DE-A-4331448, die Verbindung der Formel S1.13 in DE-A-3525205 beschrieben.

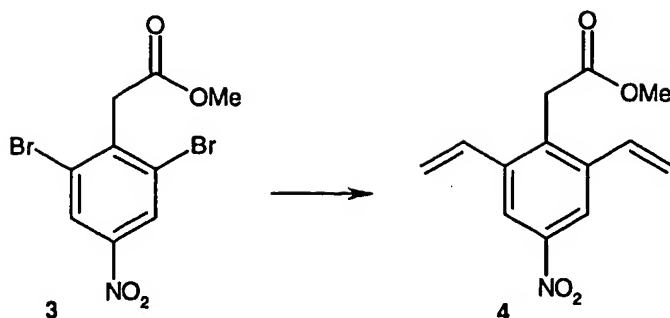
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Herstellungsbeispiele:Beispiel H1: Herstellung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolinen

Vinylidenchlorid (84 ml, 1.05 M), tert. Butylnitrit (12.5 ml, 0.105 M) und Kupfer(II)Chlorid wurden in Acetonitril (70 ml) vorgelegt. Bei 10°C wurde 2,6-Dibrom-4-nitroanilin **1** portionsweise dazugegeben. Anschliessend wurde die Reaktion 16h bei RT nachgerührt, gefiltert und das Filtrat mit tert.-Butylmethylether nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit 150 ml 10% HCl und 2 x 150 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die organische Phase wurde eingengt und über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 13.2g von **2** erhalten. 1H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.69 (s, 2H).



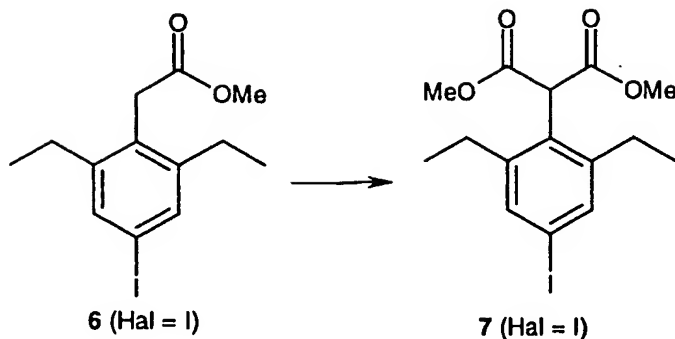
**2** (10.9 g, 26.4 mmol) wurden in Methanol suspendiert und bei RT mit einer NaOMe-Lösung (30% in Methanol, 27.8 ml) versetzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch für 1h refluxiert, abgekühlt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3.7 ml) angesäuert und weitere 0.5 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, gefiltert und konzentriert. Es wurde **3** (9.1 g) als Rohprodukt erhalten. 1H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.4 (s, 2H); 4.2 (s, 2H); 3.7 (s, 3H).



3 (9.1, 25.7 mmol), Vinyltributylzinn (18 ml, 61.7 mmol) wurden in Toluol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Einleiten von Argon für 0.33h entgast. Anschliessend wurde Tetrakis(triphenylphosphine)-Pd (0) (1.46g, 1.28 mmol) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h auf 100°C erhitzt, abgekühlt und mit NaOH-Lösung (1N, 100 ml) versetzt. Das Zweiphasengemisch wurde für 0.5h schnell gerührt. Die Organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser und Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, konzentriert und über Kieselgel chromatographiert (EtOAc:Hexane (1:10)). Es wurde 4 (4.13 g) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.2 (s, 2H); 6.9 (dd, 1H); 5.8 (d, 1H); 5.5 (d, 1H); 3.8 (s, 2H); 3.7 (s, 3H).

4 (4 g, 16.2 mmol) wurden in MeOH (100 ml) gelöst und mit Pd/C (5%, 2g) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Wasserstoffatmosphäre (Normaldruck) für 2.5 h schnell gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde gefiltert und konzentriert. Es wurde 5 (3.25 g) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.4 (s, 2H); 3.7 (s, 3H); 3.6 (s, 2H); 2.6 (q, 4H); 1.2 (t, 6H)

Tert.-Butylnitrit (5.96ml, 50 mmol) und Methylenjodid (4.15ml, 50 mmol) wurden in Acetonitril (30 ml) vorgelegt und bei 0°C mit in Acetonitril (20 ml) gelöstem 5 (5.52 g, 25 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde während 1h beleuchtet (200W). Dabei stieg die Temperatur auf 70°C. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Essigester (2x 20 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 1N HCl und Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, gefiltert, eingengt und über Kieselgel chromatographiert (Essigester:Hex = 1:5). Es wurde 6 (Hal = I) (1.6g) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.4 (s, 2H); 3.7 (2s, 5H); 2.6 (q, 4H); 1.2 (t, 6H).



Diisopropylamine (565 mg, 5.59 mmol) wurde in THF (15 ml) vorgelegt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit n-BuLi (2M in Cyclohexane, 2.67 ml, 5.34 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 0.25h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. **6** (Hal = I) wurde in THF (15 ml) gelöst und zum Reaktionsgemisch zugetropft. Nach 0.5h Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde Cynameisensäuremethylester zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $\text{NH}_4\text{Cl(aq)}$  (100 ml) gegeben und mit Essigester (2x 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 70 ml), Sole (70 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, gefiltert und konzentriert. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert. Es wurde **7** (Hal = I, 1.125g) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.4 (s, 2H); 5.0 (s, 1H); 3.8 (s, 6H); 2.6 (m, 4H) 1.2 (m, 6H).

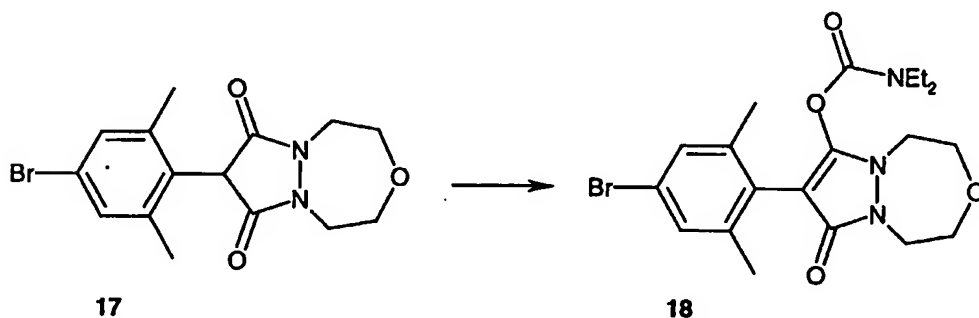
Tert. Butylnitrit (355 ml, 3 Mol) und Kupfer(II)Chlorid ( $337.4\text{g}$ , 2.5 Mol) wurden in Acetonitril (1200 ml) vorgelegt. Es wurde zuerst bei  $< 30^\circ\text{C}$  Vinylidenchlorid (2385 ml, 29.9 Mol) und anschliessend bei  $10^\circ\text{C}$  eine Lösung von 4-Brom-2,6-dimethylanilin **8** (398 g, 2 Mol) in Acetonitril (2000 ml) dazugetropft. Anschliessend wurde die Reaktion 16h bei RT nachgerührt, in 20% HCl (9000 ml) eingerührt und mit tert.-Butylmethylether (3 x 3000 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit 20% HCl und Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die organische Phase wurde eingeeengt. Es wurden 470g von **9** erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.13$  (s, 2H).

9 (257g, 0.813 Mol) wurden in Methanol (400 ml) gelöst und < 30°C mit NaOMe (30% in Methanol, 640 ml, 3.53 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 15h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt und mit konz. Schwefelsäure (95 ml, 1.75 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10h unter Rückfluss gerührt, eingeeengt und mit Wasser verrührt. Die Suspension wurde mit Methylenchlorid (3x) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeengt und

destilliert. Es wurde 10 (198g, Kp:95-100°C/0.2) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.67 (s, 3H); 3.62 (s, 2H); 2.28 (s, 6H).

Natriumhydrid (60 g, 1.6 Mol) wurde in Dimethylcarbonat (1500 ml, 17.7 Mol) suspendiert und auf 90°C erhitzt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde 10 (198g, 0.77 Mol) in Dimethylcarbonat (1200 ml, 14.2 M) gelöst zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20h bei 90°C gerührt, abgekühlt und überschüssiges Natriumhydrid mit Methanol zerstört. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis/Wasser gegeben, mit HCl auf pH = 5 gestellt und mit Methylenchlorid (4 x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet eingeeengt und aus Essigester/Hexane (1:10) umkristallisiert. Es wurde 11 (161.33g, Smp: 69-71°C) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.21 (s, 2H); 4.98 (s, 1H); 3.76 (s, 6H) 2.31 (s, 6H).

11 (40 g, 0.129 Mol) und Hydrazin 16 (27.15, 0,155 Mol) wurden in Xylol (500 ml) suspendiert und durch Einleiten von Argon in das Reaktionsgemisch für 0.3h entgast. Das Reaktionsgemisch wurde mit Triethylamin (43 ml, 0.1552 Mol) versetzt und 4h bei 140°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, eingeeengt, der Rückstand mit 10% HCl verrührt und 3x mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Es wurde 17 erhalten (42.87 g, Smp: 299-301°C).  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.26 und 7.18 (2s, 2H); 4.70 (s, 1H); 4.20 – 3.75 (m, 8H); 2.41 (s, 3H) 2.08 (s, 3H).



17 (42.87 g, 0.12 Mol) wurde in Acetonitril (400 ml) suspendiert und mit Triethylamin (29 ml, 0.206 Mol) versetzt. Die nun klare Lösung wurde auf 10°C abgekühlt und mit Diethylcarbamoylchlorid (26.2 ml, 0.206 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10h auf Rückfluss erhitzt, auf RT abgekühlt, auf Eis/Wasser gegeben und mit Konz. HCl

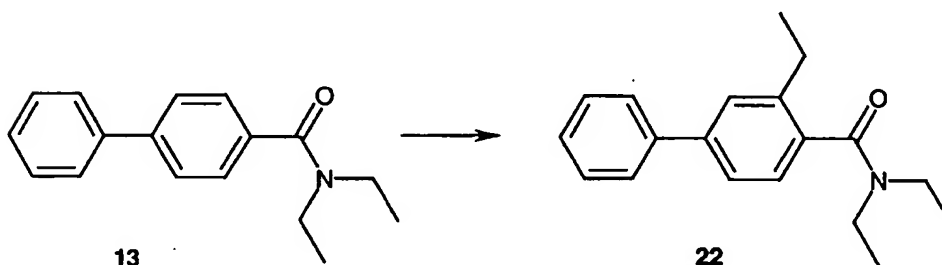
auf pH = 5 gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Harz wurde mit Ether verrührt. Die entandenen Kristalle **18** (47 g, Smp 122°C) wurden abgefiltert. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.21 (s, 2H); 4.28 (m, 2H); 3.92 (m, 6H); 3.2 (m, 4H); 2.22 (s, 6H), 1.0 (m, 6H).

**18** (2.76 g, 6.1 mmol), Natriumcarbonat (2.5 ml einer 2 M Lösung in Wasser, 9.98 mmol) und Phenylborsäure (0.18 g, 8.88 mmol) wurden in 1,2-Diethoxyethan suspendiert und durch Einleiten von Argon in das Reaktionsgemisch entgast. Nach Zugabe von Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0.36g, 0.312 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 8h bei Rückfluss gerührt, abgekühlt, auf Wasser gegeben und mit Konz.HCl auf pH = 5 gestellt. Es wurde 3x mit Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und über Kieselgel chromatographiert (Essigester:Methanol = 5:1). Es wurde **19** (2.7g) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.7-7.25 (m, 7H); 4.3 (m, 2H); 3.92 (m, 6H); 3.2 (m, 4H); 2.29 (s, 6H), 0.95 (m, 6H).

**19** (4.0g, 8.9 mmol) wurde in Methanol (50 ml) gelöst und mit Natriumhydroxydlösung (2N, 17.6 ml, 17.8 mml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12h bei Rückfluss gerührt, abgekühlt und konzentriert. Der Rückstand wurde mit Wasser verrührt und mit konzentrierter HCl auf einen pH-Wert von 3 gestellt. Die ausgefallene Substanz wurde abgefiltert und getrocknet. Es wurde **20** (3.1 g, Smp: 260-261°C) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6-7.25 (m, 7H); 4.26 (m, 2H); 4.0 (m, 4H); 3.85 (m, 2H); 2.50 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

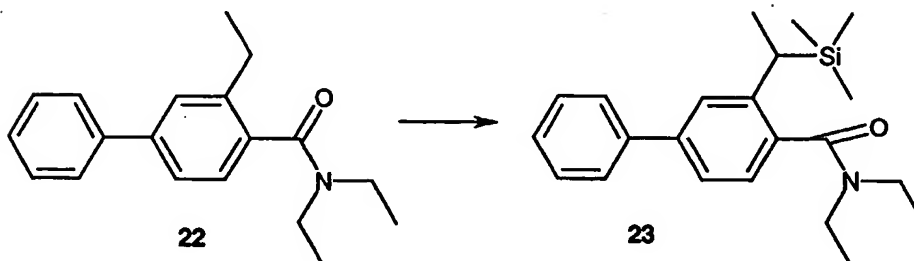
**20** (1.04g, 2.96 mmol) wurde in Acetonitril (25 ml) vorgelegt und mit Triethylamin (0.49 ml, 3.55 mmol) und Pivalinsäurechlorid (0.45 ml, 3.55 mml) versetzt. Das reaktionsgemisch wurde 1h bei Raumtemperatur gerührt, eingeengt, mit Wasser verrührt und mit konzentrierter HCl auf einen pH-Wert von 0.5 gestellt. Es wurde mit Essigester 3x extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und über Kieselgel chromatographiert (Essigester: Methanol = 5:1). Es wurde **21** (0.93g, Smp. 159 °C) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6-7.25 (m, 7H); 4.3 (m, 2H); 3.94 (m, 2H); 3.85 (m, 4H); 2.28 (s, 6H), 1.05 (s, 9H).

4-Biphenylcarbonylchlorid **12** (25g, 0.115 Mol) wurde in Acetonitril (150 ml) gelöst, auf 0°C abgekühlt und mit Diethylamin (18.6g, 0.254 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 0.5h bei Raumtemperatur gerührt, konzentriert, in Essigester (200 ml) aufgenommen und mit Wasser (2x 100 ml) und wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt (28.5g) wurde aus Et<sub>2</sub>O/Hexane kristallisiert. Es wurde **13** (24.5 g) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6-7.35 (m, 9H); 3.7-3.2 (2bs, 4H); 1.2 (m, 6H).



TMEDA (17.1g, 0.147 Mol) wurde in THF (über Na destilliert, 500 ml) gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit s-BuLi (113 ml einer 1.3M Lösung in Cyclohexan, 0.147 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 0.25h bei -78°C gerührt, mit einer Lösung von **13** (33.9g, 0.134 Mol) in THF (100 ml) tropfenweise versetzt und für weitere 0.25h bei -78°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde tropfenweise mit Iodethan (45.2g, 0.29 Mol) behandelt und auf 0°C aufgewärmt. Zum Reaktionsgemisch wurde wässrige, gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (200 ml) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeengt und über Kieselgel chromatographiert (Et<sub>2</sub>O/Hexane = 1:1). Es wurde **22** (29.5 g) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6-7.2 (m, 9H); 3.9-3.1 (m, 4H); 2.7 (q, 2H), 1.25 (t, 6H); 1.1 (t, 3H)



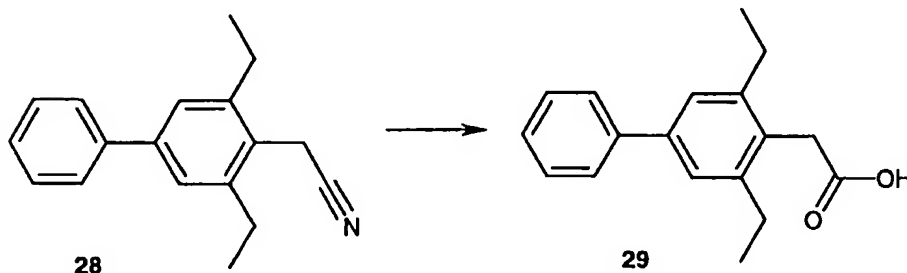
Diisopropylamin (13.36g, 0.132 Mol) wurden in THF (über Na destilliert, 400 ml) gelöst, auf  $-30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit n-BuLi (79 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan, 0.126 Mol) versetzt. Nach 0.25h wurde die Reaktion auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit TMEDA (15.3g, 0.132 Mol) und in THF (75 ml) gelöstem **22** (29.5g, 0.105 Mol) langsam versetzt. Nach 0.3h wurde das Reaktionsgemisch mit Chlortrimethylsilylan versetzt und auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässriger, gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (200 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Es wurde **23** (38.2) als Rohprodukt erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6\text{-}7.1$  (m, 8H); 3.75 (m, 1H); 3.4-3.0 (m, 3H); 2.3 und 2.1 (2m, 1H); 1.35 (d, 3H); 1.25 (m, 6H); 0.0 (s, 9H).

TMEDA (8.9g, 0.077 Mol) wurde in THF (über Na destilliert, 400 ml) gelöst, das Reaktionsgemisch wurde auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit s-BuLi (59 ml einer 1.3M Lösung in Cyclohexan, 0.077 Mol) und anschliessend mit einer Lösung von **23** (24.8g, 0.07 Mol) in THF (75 ml) tropfenweise versetzt. Nach 0.5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde das Reaktionsgemisch mit Iodmethan (13.3g, 0.085 Mol) versetzt und auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässriger, gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (200 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Essigester/Hexan = 1:7). Es wurde **24** (18.5) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6\text{-}7.2$  (m, 7H); 3.6 (m, 2H); 3.1 (m, 2H); 2.6 (m, 2H); 2.1 (m, 1H); 1.4 (d, 3H); 1.2 (m, 6H); 0.0 (s, 9H).

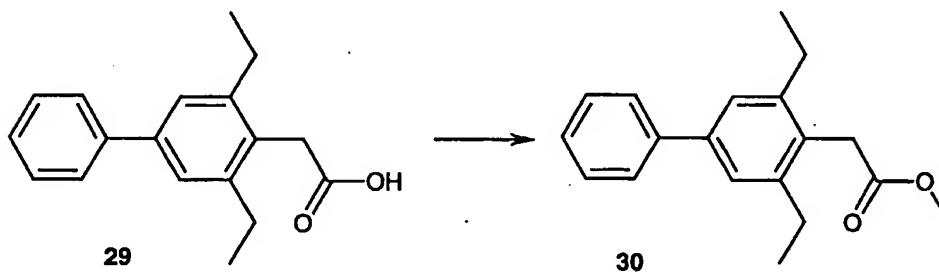
**24** (18.5g, 0.059 Mol) wurde in DMF (100 ml) und Wasser (10 ml) gelöst und bei RT mit CsF (11.2g, 0.074 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 8h bei  $75^{\circ}\text{C}$  gerührt, auf Wasser (300 ml) gegeben und mit Essigester (2x 100 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Es wurde **25** (15.7g) als Rohprodukt erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6\text{-}7.3$  (m, 7H); 3.6 (m, 2H); 3.15 (m, 2H); 2.6 (m, 2H); 1.3 (m, 9H); 1.05 (t, 3H).



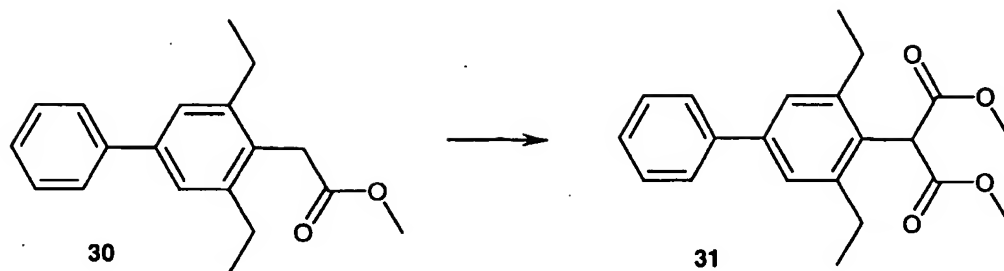
zusätzlichem Kaliumcyanid (2.87g, 0.044 Mol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 24h bei Rückfluss gerührt, abgekühlt, auf Wasser (300 ml) gegeben und mit Essigester (2x 100 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und konzentriert. **28** (10g) wurde als Rohprodukt erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6-7.3 (m, 7H); 3.7 (s, 2H); 2.8 (q, 4H); 1.4 (t, 6H).



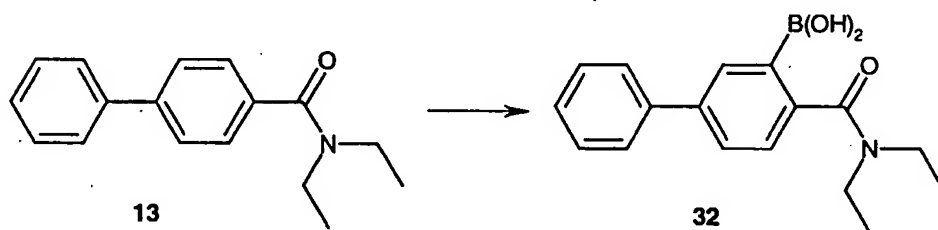
**28** (4.5g, 0.018 Mol) wurde in Essigsäure (25 ml) und HCl (37%ige wässrige Lösung) für 24h unter Rückfluss gerührt. Die Essigsäure wurde abdestilliert, das Reaktionsgemisch mit Wasser (100 ml) verdünnt und mit Methylenchlorid (2x 100 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. **29** (5g) wurde als Rohprodukt erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6-7.3 (m, 7H); 3.8 (s, 2H); 2.7 (q, 4H); 1.25 (t, 6H).



**29** (8.1g, 0.03 Mol) wurde in Toluol (75 ml) gelöst und mit  $\text{SOCl}_2$  (8.9g, 0.075 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Rückflusstemperatur erwärmt und nach beendeter Gasentwicklung eingeeengt. Das so erhaltene Oel wurde in Toluol (50 ml) aufgenommen, mit MeOH (20 ml) versetzt, 0.5h bei Raumtemperatur gerührt und eingeeengt. **30** (9.1g) wurde als Rohprodukt erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6-7.3 (m, 7H), 3.8 (s, 2H); 3.7 (s, 3H); 2.7 (q, 4H); 1.25 (t, 6H).

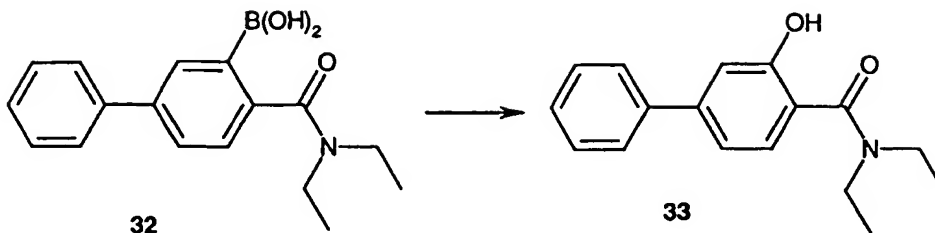


**30** (9.1g, 0.032 Mol) wurde in Dimethylcarbonat (75 ml) gelöst und zu einer Suspension von Natriumhydrid (3.24g einer 60%igen Dispersion in Mineralöl, 0.081 Mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20h bei Rückfluss gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam mit 1N HCl-Lösung (100 ml) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit Essigester (2x100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. **31** (11.3g) wurde als Rohprodukt erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6-7.2 (m, 7H); 5.1 (s, 1H); 3.7 (s, 6H); 2.7 (q, 4H); 1.2 (t, 6H).

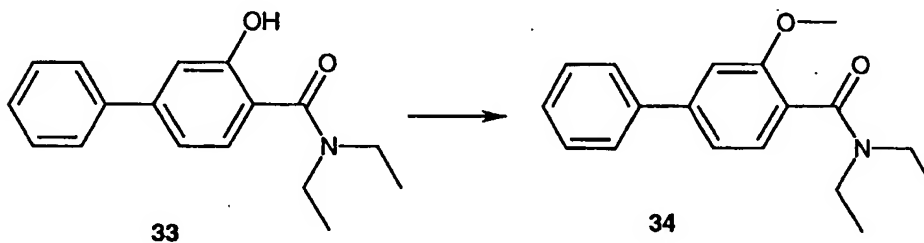


TMEDA (15.1g, 0.13 Mol) wurde in THF (500 ml) gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit s-BuLi (100 ml einer 1.3 M Lösung in Cyclohexan, 0.13 Mol) tropfenweise versetzt. **13** (30 g, 0.12 Mol) wurde in THF (100 ml) gelöst und innerhalb 0.5h zum Reaktionsgemisch zugetropft. Nachdem weiteren 0.5h bei -78°C wurde das Reaktionsgemisch mit Trimethylborat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 0.5h bei -78°C gerührt, auf -40°C aufgewärmt und mit einer wässrigen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (250 ml) versetzt. Die organische Phase wurde mit Sole gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und konzentriert. **32** (36.7 g) wurde als Rohprodukt erhalten.

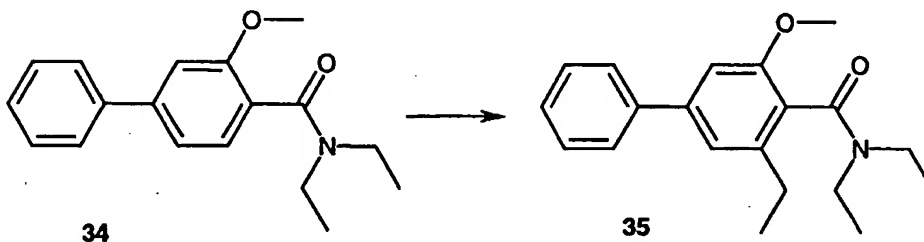
- 47 -



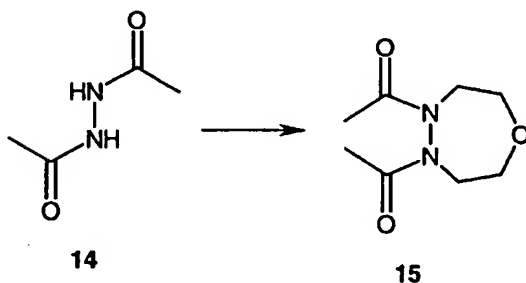
**32** (35.2 g, 0.12 Mol) wurde in MeOH (300 ml) und unter Eiskühlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (16.1 g einer 30%igen Lösung, 0.142 Mol) versetzt. Die Reaktionstemperatur stieg dabei von 20°C auf 40°C an. Nach 2h wurde das Reaktionsgemisch zu 2/3 eingengt, mit Impfkristallen und Wasser (500 ml) versetzt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. **33** (30g) wurde erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.65-7.2 (m, 7H); 7.05 (dd, 1H); 3.05 (q, 4H); 1.3 (t, 6H).



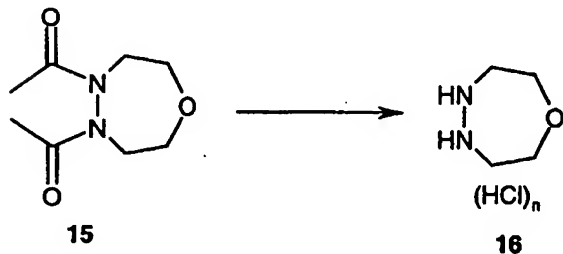
**33** (3.7g, 13.7 mmol) wurde in DMF vorgelegt und mit NaH (0.55 g einer 60%igen Dispersion, 13.7 mmol) versetzt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit Dimethylsulfat (2.0g, 16 mmol) versetzt, 1h bei Raumtemperatur gerührt, auf verdünnte HCl (300 ml) gegossen und mit Essigester (2x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingengt und über Kieselgel chromatographiert (Essigester:Hexan, 1:1). **34** (3.4g) wurde erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6-7.2 (m, 8H); 3.9 (s, 3H); 3.6 (bm, 2H); 3.2 (q, 2H); 1.3 (t, 3H); 1.1 (t, 3H).



TMEDA (1.49 g, 12.8 mmol) wurde in THF (50 ml) gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit s-BuLi (9.8 ml einer 1.3 M Lösung in Cyclohexan, 12.8 mmol) versetzt, 0.25 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit einer Lösung von **34** (3.3 g, 11.6 mmol) in THF (15 ml) tropfenweise versetzt und 0.3 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Ethyliodid (2.0 g, 13 mmol) wurde zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und mit wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 ml) versetzt. Die organische Phase wurde mit Sole gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. **35** (3.5 g) wurde als Rohprodukt erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6\text{--}7.3$  (m, 5H); 7.07 (s, 1H); 6.9 (s, 1H); 3.9 (s, 3H); 3.8 (m, 1H); 3.45 (m, 1H) 3.2 (m, 2H); 2.6 (m, 2H); 1.3 (m, 6H); 1.1 (t, 3H).



N, N'-Diacetylhydrazin **14** (768 g, 6.62 Mol), 2,2'-Dichlordiethylether (1141 g, 7.9 Mol) und Kaliumcarbonat (1827 g, 13.3 Mol) wurden bei Raumtemperatur in DMF (8.5 L) vorgelegt. Die resultierende Suspension wurde für 3.5 h auf  $130^{\circ}\text{C}$  erhitzt, abgekühlt, gefiltert und konzentriert. Der Rückstand wurde in Toluol (1000 ml) aufgenommen und bei  $0^{\circ}\text{C}$  für 16 h gerührt. Nach Filtration wurde das Produkt **15** als weisse Kristalle (574 g) erhalten. Die Mutterlauge wurde eingedampft und aus wenig Methanol umkristallisiert. Es wurde nochmals Produkt **15** (108 g) als weisse Kristalle erhalten.



**15** (1000 g, 5.38 Mol) wurde in wasserfreiem Methanol (5.4 L) bei  $35^{\circ}\text{C}$  gelöst und mit Acetylchlorid (1688 g, 21.5 Mol) tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 16 h bei  $55^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und

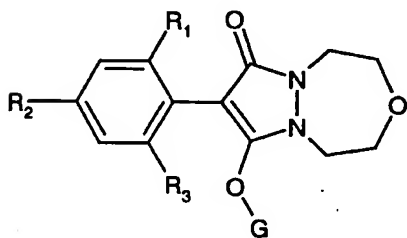
auf ca. 1.4 L eingeeengt und bei 0°C bis 10°C gerührt. Die sich dabei bildenden Kristalle wurden abgefiltert und mit Ether (1.5 L) gewaschen. Das Produkt **16** wurde als weisse Kristalle erhalten (520 g). <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, D<sub>6</sub>-DMSO): δ = 3.8 (s, 4H); 3.4 (s, 4H).

Auf analoge Weise wurden die in den folgenden Tabellen aufgeführten Verbindungen erhalten.

In den folgenden Tabellen bedeutet "LC/MS: M" das aus der gekoppelten HPLC (High Performance Liquid Chromatography) - und MS (Mass Spectrometry) - Analyse ermittelte Molekulargewicht; die nach "UV" angegebenen Zahlenwerte bedeuten die Frequenz der Absorptionsmaxima des UV Spektrums in Nanometer, gemessen in Wasser/Acetonitril.

Tabelle 1

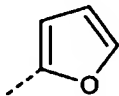
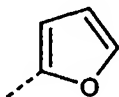


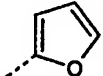
Verbindungen der Formel

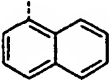


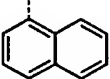



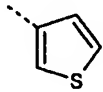
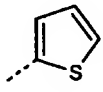
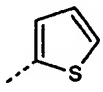
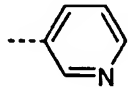
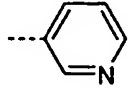
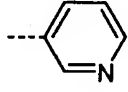
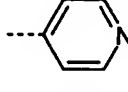
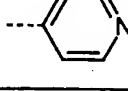
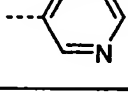
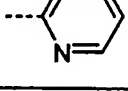
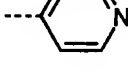
**1a**

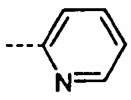
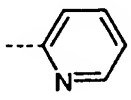
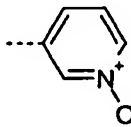
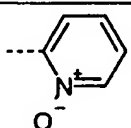
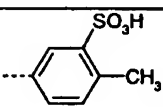
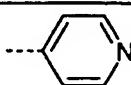
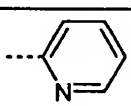
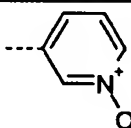
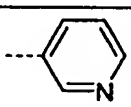
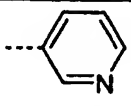
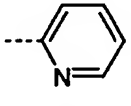
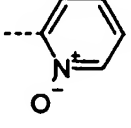
Verb. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	G	Phys. Daten
1a-1	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 260-261°C
1a-2	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 159-161°C
1a-3	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Harz
1a-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Smp. >250°C
1a-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 162-

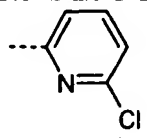
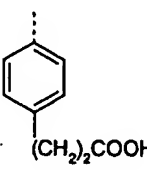
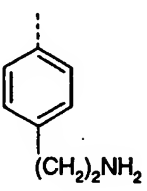
					164°C
Ia-6	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	OCH <sub>3</sub>	H	Smp. 205-207°C
Ia-7	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	OCH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 57-59°C
Ia-8	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	SCH <sub>3</sub>	H	Smp. 200-201°C
Ia-9	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	SCH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 197-199°C
Ia-10	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 172-174°C
Ia-11	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> Ph	H	Smp. 203-205°C
Ia-12	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>2</sub> =CH-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 376)
Ia-13	CH <sub>3</sub>	2-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 384)
Ia-14	CH <sub>3</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 384)
Ia-15	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 412)
Ia-16	CH <sub>3</sub>	3-Br-Ph	CH <sub>3</sub>	H	
Ia-17	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 380)
Ia-18	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 380)
Ia-19	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 394)
Ia-20	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 422)
Ia-21	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> S-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 396)

1a-22	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 364)
1a-23	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 364)
1a-24	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	
1a-25	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	
1a-26	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 356)
1a-27	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 384)
1a-28	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 446)
1a-29	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 396)
1a-30	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-Cl,4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 430)
1a-31	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 446)
1a-32	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 446)
1a-33	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 139- 141°C
1a-34	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>2</sub> =CH-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 475)
1a-35	CH <sub>3</sub>	2-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 483)

1a-36	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 499)
1a-37	CH <sub>3</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 483)
1a-38	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 479)
1a-39	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> S-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 495)
1a-40	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 479)
1a-41	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 493)
1a-42	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 463)
1a-43	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 463)
1a-44	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 455)
1a-45	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 455)
1a-46	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 400)
1a-47	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 356)
1a-48	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 511)
1a-49	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 521)
1a-50	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 495)

1a-51	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 483)
1a-52	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 483)
1a-53	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-Cl,4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 529)
1a-54	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 545)
1a-55	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 545)
1a-56	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 384)
1a-57	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fest
1a-58	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Fest
1a-59	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fest
1a-60	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Fest
1a-61	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 99-100°C
1a-62	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Wachs
1a-63	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Fest
1a-64	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Amorph

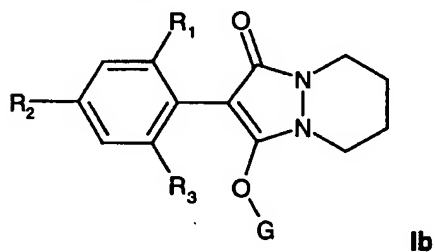
la-65	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 146-147°C
la-66	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Smp. 250°C
la-67	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Smp. 250°C
la-68	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
la-69	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Kristallin
la-70	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
la-71	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
la-72	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
la-73	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
la-74	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	
la-75	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
la-76	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Smp. 250°C

la-77	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
la-78	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Smp. 284-286°C
la-79	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Smp. 230°C (Zers.)

Ph = Phenyl

**Tabelle 2**

Verbindungen der Formel

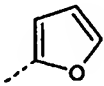
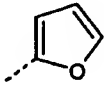
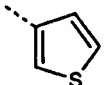
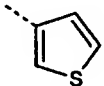
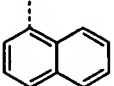
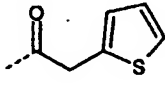
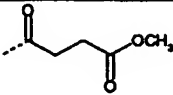


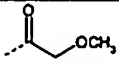
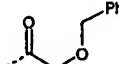
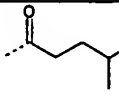
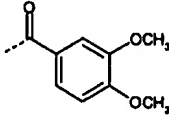
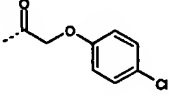

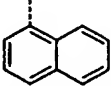
Verb. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	G	Phys. Daten
Ib-1	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 239-240°C
Ib-2	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Harz
Ib-3	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Harz
Ib-4	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Smp. 144-146°C
Ib-5	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)CH <sub>3</sub>	Smp. 198-

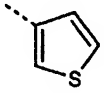
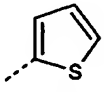
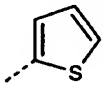
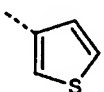
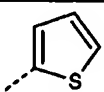
					199°C
lb-6	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)cyclopropyl	Smp. 104-105
lb-7	H	Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Smp. 176-177°C
lb-8	H	Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 128-130°C
lb-9	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Smp. >250°C
lb-10	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 166-168°C
lb-11	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	SCH <sub>3</sub>	H	Smp. 170-172°C
lb-12	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	SCH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 182-183°C
lb-13	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	OCH <sub>3</sub>	H	Smp. 148-150°C
lb-14	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	OCH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 127-129°C
lb-15	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Smp. 150-152°C
lb-16	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 69-71°C
lb-17	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Smp. 134-136°C
lb-18	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	C≡CH	H	Smp. 108-111°C
lb-19	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	C≡CH	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 134-136°C
lb-20	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Br	H	Smp. 221-222°C
lb-21	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Br	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 153-154°C
lb-22	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Br	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Smp. 129-131°C

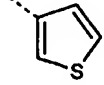
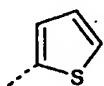
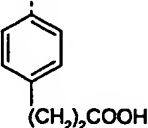
lb-23	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> Ph	H	Smp. 247-249°C
lb-24	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> Ph	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Harz
lb-25	CH <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 225-226°C
lb-26	CH <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 197-199°C
lb-27	CH <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Oel
lb-28	CH <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Harz
lb-29	CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>3</sub>	H	
lb-30	CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
lb-31	CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Oel
lb-32	CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 294-296°C
lb-33	CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 160-161°C
lb-34	CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Smp. 68-70°C
lb-35	CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Harz

lb-36	CH <sub>3</sub>	3-NO <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 219-221°C
lb-37	CH <sub>3</sub>	3-NO <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 180-182°C
lb-38	CH <sub>3</sub>	3-NO <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
lb-39	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>2</sub> =CH-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 360)
lb-40	CH <sub>3</sub>	2-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 368)
ld-41	CH <sub>3</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 368)
lb-42	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 396)
lb-43	CH <sub>3</sub>	3-Br-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 412)
lb-44	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 364)
lb-45	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 364)
lb-46	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 378)
lb-47	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 406)
lb-48	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> S-Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 380)
lb-49	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 348)

lb-50	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 348)
lb-51	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	
lb-52	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	
lb-53	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 340)
lb-54	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>	H	
lb-55	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 384)
lb-56	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 430)
lb-57	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 380)
lb-58	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-Cl,4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 414)
lb-59	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 430)
lb-60	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 430)
lb-61	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 212.1 nm 270.9 nm
lb-62	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 209.7 nm 270.9 nm

Ib-63	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 207.4 nm 270.9 nm
Ib-64	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 207.4 nm 270.9 nm
Ib-65	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	C(O) <i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	UV: 205.0 nm 270.9 nm
Ib-66	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 207.4 nm 268.5 nm
Ib-67	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 205.0 nm 270.9 nm
Ib-68	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		UV: 270.9 nm
Ib-69	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>		
Ib-70	CH <sub>3</sub>	2-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 467)
Ib-71	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 483)
Ib-72	CH <sub>3</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 467)
Ib-73	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 463)
Ib-74	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> S-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 479)
Ib-75	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 463)

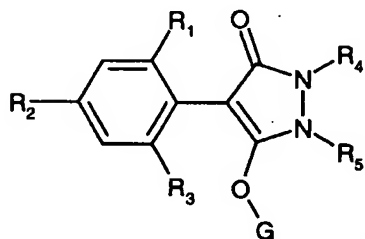
lb-76	CH <sub>3</sub>	3-Br-Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 511)
lb-77	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> O- Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 477)
lb-78	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 447)
lb-79	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 447)
lb-80	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 439)
lb-81	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	C(O)N (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 439)
lb-82	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 340)
lb-83	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-Cl-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 495)
lb-84	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O- Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 505)
lb-85	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 479)
lb-86	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 467)
lb-87	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 467)
lb-88	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-Cl,4-F-Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 513)
lb-89	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 529)
lb-90	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N- (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 529)

Ib-91	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Ph	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C(O)N (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ib-92	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 368)
Ib-93	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	(LC/MS: M <sup>+</sup> = 368)
Ib-94	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	Smp. 224- 226°C

Ph = Phenyl

Tabelle 3

Verbindungen der Formel

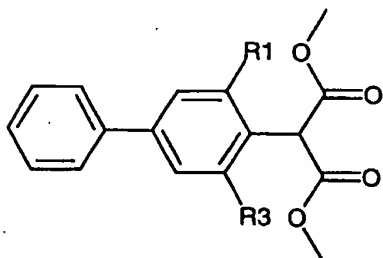
**Ic**

Verb. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	G	Phys. Daten
Ic-1	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(O)N-(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Harz
Ic-2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	OCH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	H	Smp. 91-93°C
Ic-3	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Smp. 197°C

Ph = Phenyl

Tabelle 4

Verbindungen der Formel

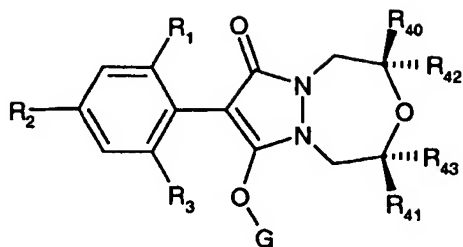


Id

Verb. Nr	R1	R3	Phys. Daten
Id-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Smp. 68-69°C
Id-2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	Oel
Id-3	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Oel
Id-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Oel
Id-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Ph	Oel
Id-6	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br	Oel
Id-7	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Oel
Id-8	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Oel

Ph = Phenyl

Tabelle 5



Ie

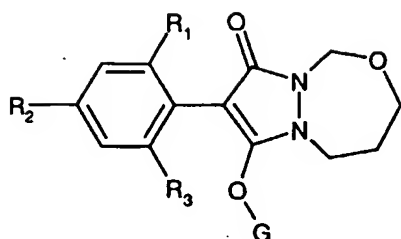
Verb. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	G	R <sub>40</sub>	R <sub>41</sub>	R <sub>42</sub>	R <sub>43</sub>	Phys. Daten
Ie-1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Smp. 196- 197°C
Ie-2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	Smp. 133- 135°C
Ie-3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	Smp. 139- 145°C
Ie-4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	Smp. 119°C
Ie-5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	C(O)- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	Kristallin

Ph = Phenyl

Tabelle 6

Verbindungen der Formel

- 65 -



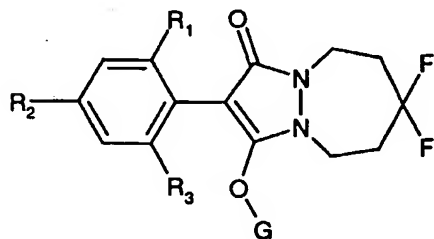
If

Verb. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	G	Phys. Daten
If-1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	H	Smp. 184-188°C

Ph = Phenyl

Tabelle 7

Verbindungen der Formel



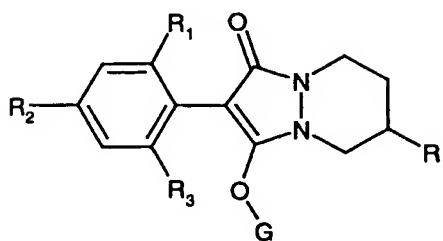
Ig

Verb. Nr	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	G	Phys. Daten
Ig-1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	CH <sub>3</sub> O	H	Smp. 147-149°C

Ph = Phenyl

Tabelle 8

Verbindungen der Formel



Ih

Verb. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R	G	Phys. Daten
Ih-1	-OCH <sub>3</sub>	Ph	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) δ = 7.6 (d, 2H); 7.42 (t, 2H); 7.34 (t, 1H); 7.1 (s, 1H); 6.88 (s, 1H); 4.2 - 3.14 (m, 6H); 3.8 (2s, 3H); 2.67 (m, 2H); 2.05 (m, 2H); 1.2 (m, 3H); 1.1 (m, 9H)  (Mixture of isomers)
Ih-2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	OCH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) δ = 7.6 (d, 2H); 7.42 (t, 2H); 7.34 (t, 1H); 7.1 (s, 1H); 6.88 (s, 1H); 4.5 (m, 0.26H); 4.2 (m, 0.17H); 4.0 - 3.3 (m, 8H); 3.8 (bs,

						3H);, 3.4 (2s, 3H); 3.2 (m, 0.5H); 2.7 (m, 2H), 2.3 - 1.85 (m, 2H), 1.2 (m, 3H), 1.1 (m, 9H) (Mixture of Isomers)
lh-3	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-O- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
lh-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	ethinyl	H <sub>3</sub> C-O- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
lh-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -O- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
lh-6	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-O- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-	C(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	

Ph = Phenyl

#### Beispiel B2: Post-emergente Herbizid-Wirkung

Monokotyle und dikotyle Testpflanzen werden in Töpfen in Standarderde angesät. Im 2- bis 3-Blattstadium der Testpflanzen werden die Prüfsubstanzen als wässrige Suspension (hergestellt aus einem Spritzpulver (Beispiel F3, b) gemäß WO 97/34485) oder als Emulsion (hergestellt aus einem Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c) gemäß WO 97/34485) in optimaler Dosierung aufgesprüht (500 l Wasser/ha). Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen weiterkultiviert.

Nach 2 bis 3 Wochen Testdauer wird der Versuch ausgewertet mit einer neunstufigen Notenskala (1 = vollständige Schädigung, 9 = keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung.

Tabelle B2:

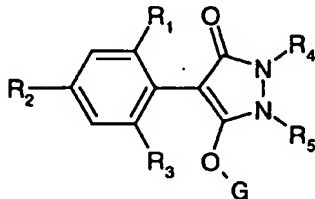
Verbindung	Aufwandmenge (g/ha)	Avena	Lolium	Setaria	Sinapis
lb-1	2000	1	2	1	2
lb-4	2000	1	3	1	2
lb-2	2000	3	3	1	2
la-33	2000	2	2	1	2
lb-66	2000	1	2	1	2
la-4	2000	1	1	1	2
la-5	2000	1	1	1	2
lb-9	2000	1	1	1	2
lb-10	2000	1	1	1	2
la-1	2000	1	1	1	2
la-2	2000	1	1	1	2
la-6	2000	1	1	1	2
la-7	2000	1	1	1	2
lb-13	2000	1	1	1	2
lb-14	2000	1	1	1	2
lb-28	2000	1	2	1	2
la-8	2000	2	1	1	2
lb-20	2000	2	2	1	2
lb-21	2000	1	1	1	2
lb-69	2000	2	2	1	2
lb-18	2000	1	1	1	2
lb-19	2000	1	1	1	2
le-1	2000	1	1	1	2
lf-1	2000	1	1	1	3

In diesem Versuch zeigen die Verbindungen der Formel I starke Herbizidwirkung.

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I gemäß den anderen Beispielen gemäß WO 97/34485 formuliert.

Patentansprüche:

## 1. Verbindungen der Formel I



I,

worin

$R_1$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkynyl, Tri( $C_1$ - $C_4$ -alkylsilyl)- $C_2$ - $C_4$ -alkynyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, durch Halogen substituiertes  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkoxyalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkylthioalkyl, Hydroxy, Mercapto,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, Amino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-amino,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl, Formyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino sind,

$R_2$  Phenyl, Naphthyl oder ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer Ring ist, der 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, wobei der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch Halogen,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Hydroxy, Mercapto, Amino, Amino- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Carboxyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Cyano, Nitro oder Formyl substituiert sein können; und/oder

der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Hydroxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl, mono- $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, di- $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-amino,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy, Hydroxy- $C_3$ - $C_6$ -alkenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_3$ - $C_6$ -alkenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_3$ - $C_6$ -alkenyloxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylthio,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylsulfinyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylsulfonyl, mono- oder di- $C_2$ - $C_6$ -Alkenylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-( $C_3$ - $C_6$ -alkenyl)amino,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylcarbonylamino,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenylcarbonyl( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-amino,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyloxy, Hydroxy- $C_3$ - $C_6$ -alkynyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_3$ - $C_6$ -alkynyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_4$ - $C_6$ -alkinyloxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynylcarbonyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynylthio,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynylsulfinyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynylsulfonyl, mono- oder di- $C_3$ - $C_6$ -Alkynylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-( $C_3$ - $C_6$ -alkynyl)amino,  $C_2$ - $C_6$ -

Alkynylcarbonylamino oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino substituiert sein können; und/oder

der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, durch Halogen substituiertes Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, durch Halogen substituiertes mono-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, durch Halogen substituiertes di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, durch Halogen substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, durch Halogen substituiertes Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyloxy, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylthio, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylsulfinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylsulfonyl, durch Halogen substituiertes mono- oder di-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl)amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, durch Halogen substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, durch Halogen substituiertes Hydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alkinyloxy, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylthio, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylsulfinyl, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylsulfonyl, durch Halogen substituiertes mono- oder di-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylamino, durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkynyl)amino, durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonylamino oder durch Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-amino substituiert sein können; und/oder

der Phenylring, der Naphthylring und der 5- oder 6-gliedrige aromatische Ring durch einen Rest der Formel COOR<sub>50</sub>, CONR<sub>51</sub>, SO<sub>2</sub>NR<sub>53</sub>R<sub>54</sub> oder SO<sub>2</sub>OR<sub>55</sub> substituiert sein können, worin R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub>, R<sub>52</sub>, R<sub>53</sub>, R<sub>54</sub> und R<sub>55</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl oder durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Mercapto, Amino, Cyano, Nitro, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl sind,

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten kann, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff und Schwefel enthält, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkyl, das 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff und Schwefel enthält, Phenyl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl sind, oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander ein 5- oder 6-gliedriger Ring sind, der Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, oder

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

der 1 oder 2 Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Gruppen NR<sub>6</sub> enthalten kann, worin R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl ist, und der mit Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sein kann; oder

der mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertem Phenyl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertem Benzyl substituiert sein kann; oder

der mit CH<sub>2</sub>-Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertem CH<sub>2</sub>-Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, substituiert sein kann; oder

der mit Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cycloalkyl oder Nitro substituiertem Heteroaryl, wobei der Arylteil 5- oder 6-gliedrig ist, substituiert sein kann; und der eine annelierte oder spirogebundene 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylen- oder Alkenylenkette enthalten kann, welche durch Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

G Wasserstoff,  $-C(X_1)-R_{30}$ ,  $-C(X_2)-X_3-R_{31}$ ,  $-C(X_4)-N(R_{32})-R_{33}$ ,  $-SO_2-R_{34}$ , ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation,  $-P(X_5)(R_{35})-R_{36}$  oder  $-CH_2X_6C(X_7)-R_{37}$ ,  $-CH_2X_8C(X_9)-X_{10}-R_{38}$ ,  $-CH_2X_{11}C(X_{12})-N(R_{39})-R_{40}$  oder  $-CH_2X_{13}SO_2-R_{41}$  ist, worin  $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}, X_{12}$  und  $X_{13}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und  $R_{30}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}, R_{36}, R_{37}, R_{38}, R_{39}, R_{40}$  und  $R_{41}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder mit Halogen, Formyl, Cyano, Nitro, Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyl, Hydroxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl, Amino,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1-C_6$ -alkylamino, Mercapto,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylaminocarbonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylthiocarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Alkylthiocarbonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkoxythiocarbonyl, Aminothiocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthiocarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Alkylthiocarbonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkoxythiocarbonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyloxy,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkoxyimino, Hydroxyimino, Heteroaryl, Benzyloxy, Phenoxy oder Halophenoxy substituiertes  $C_1-C_{12}$ -Alkyl; oder

$C_2-C_{12}$ -Alkenyl,  $C_2-C_{12}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl, mit Halogen,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Thioalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyl oder Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyloxy substituiertes  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl; Phenyl oder mit Alkoxy, Halogen,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl, Nitro, Cyano,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Thioalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyl oder Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyloxy substituiertes Phenyl; Heteroaryl oder mit Halogen,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl, Nitro, Cyano,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Thioalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyl oder Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyloxy substituiertes Heteroaryl; bedeuten, und

$R_{34}$  zusätzlich  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl oder tuiert mit Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Thioalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthiocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1-C_6$ -Alkylaminosulfonyl, Di- $C_1-C_6$ -alkylaminosulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyloxy,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di-  $C_1-C_6$ -alkylamino,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, Di-  $C_1-C_6$ -alkylcarbonylamino, Cyano,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3-C_8$ -Heterocyclyl, Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyl, Tri-  $C_1-C_6$ -alkylsilyloxy, Phenyl, substituiertem Phenyl, Heteroaryl oder substituiertem Heteroaryl substituiertes  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl; oder

$C_2-C_{20}$ -Alkinyl oder mit Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Thioalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthiocarbonyl,  $C_1-C_6$ -

Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Di- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylcarbonylamino, Cyano, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Heterocyclyl, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy, Phenyl, substituiertem Phenyl, Heteroaryl oder substituiertem Heteroaryl substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl; oder

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; oder

Heteroaryl oder mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Thioalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyl oder Tri- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsilyloxy substituiertes Heteroaryl; oder

Heteroaryloxy, substituiertes Heteroaryloxy, Heteroarylthio, substituiertes Heteroarylthio, Heteroarylamino, substituiertes Heteroarylamino, Diheteroarylamino, substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, substituiertes Diphenylamino, Cycloalkylamino, substituiertes Cycloalkylamino, Dicycloalkylamino, substituiertes Dicycloalkylamino, Cycloalkoxy oder substituiertes Cycloalkoxy ist, sowie Salze und Diastereomere der Verbindungen der Formel I.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man a) eine Verbindung der Formel II mit einer aromatischen Zink- oder Zinnverbindung, einer aromatischen Borsäure, einem aromatischen Borsäureester oder einer aromatischen Grignardverbindung umsetzt, oder b) eine Verbindung der Formel IV oder V mit einem Hydrazin der Formel III umsetzt.

3. Herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem inerten Träger einen herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I aufweist.

4. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes

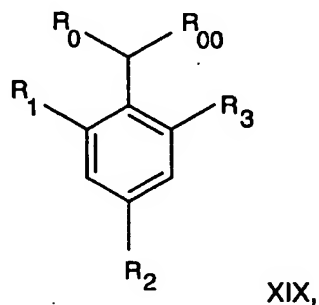
Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

5. Verfahren zur Hemmung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.

6. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein weiteres Herbizid enthält.

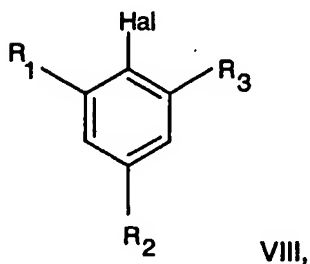
7. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Safener enthält.

8. Verbindungen der Formel XIX



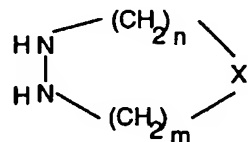
worin  $R_0$   $OR_7$ ,  $OR_8$ ,  $NR_7R_9$ ,  $NR_8R_{10}$  oder Cyano und  $R_{00}$  Wasserstoff,  $OR_7$ ,  $OR_8$ ,  $NR_7R_9$ ,  $NR_8R_{10}$  oder Cyano ist, und  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  sowie  $R_7$  bis  $R_{10}$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, wobei  $R_1$  und  $R_3$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

9. Verbindungen der Formel VIII



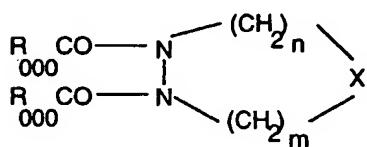
worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und Hal Chlor, Brom oder Jod ist, wobei Hal verschieden von Jod ist, wenn  $R_1$  und  $R_3$  Methyl sind, und  $R_2$  Phenyl ist.

#### 10. Verfahren zur Herstellung von Hydrazinen der Formel 16



16,

worin  $n$  2 oder 3,  $m$  2 oder 3 und  $X$  eine chemische Bindung, Sauerstoff oder Schwefel ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel 15



15,

worin  $R_{000}$   $C_1$ - $C_4$ Alkyl ist und  $n$ ,  $m$  und  $X$  die angegebenen Bedeutungen haben, in wasserfreiem Alkohol mit einem Acylhalogenid oder einer Halogenwasserstoffsäure umgesetzt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/17973 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 498/04,  
487/04, 231/32, C07C 69/616, 323/62, 69/734, 69/65,  
A01N 43/90 // (C07D 498/04, 273:00, 231:00) (C07D  
487/04, 273:00, 231:00) (C07D 487/04, 243:00, 231:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08657

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2000 (05.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
1644/99 7. September 1999 (07.09.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH];  
Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAETZKE, Thomas  
[CH/CH]; Wilhelm-Haas-Weg 12, CH-4142 Münchenstein  
(CH). WENDEBORN, Sebastian [DE/CH]; Kapellen-  
weg 11, CH-4102 Binningen (CH). STOLLER, André  
[CH/FR]; 7, rue Charles Wolf, F-68730 Blotzheim (FR).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

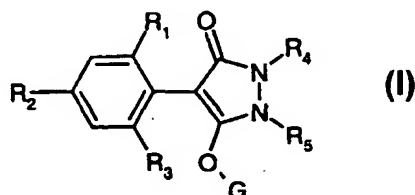
- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 10. Mai 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL HERBICIDES

(54) Bezeichnung: NEUE HERBIZIDE



(57) Abstract: The invention relates to  
compounds of formula (I), wherein the  
substituents have the meaning cited in  
Claim (1). Said compounds are suitable  
for utilization as herbicides.

(57) Zusammenfassung: Verbindungen  
der Formel (I), worin die Substituenten  
die in Anspruch (1) angegebenen  
Bedeutungen besitzen, eignen sich zur  
Verwendung als Herbizide.

WO 01/17973 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08657

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D498/04 C07D487/04 C07D231/32 C07C69/616 C07C323/62  
C07C69/734 C07C69/65 A01N43/90 //(C07D498/04, 273:00,  
231:00), (C07D487/04, 273:00, 231:00), (C07D487/04, 243:00, 231:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAMURA, YASUMITSU ET AL: "Nonsteroidal antiinflammatory agents. 3. Synthesis of the positional isomers of 4'-chloro-5-methoxy-3-biphenylacetic acid and their antiinflammatory and analgesic activities" J. MED. CHEM. (1981), 24(8), 1006-10 , XP002160683 Table 2, no. 2d	8
X	US 4 252 817 A (SANDOZ LTD.) 24 February 1981 (1981-02-24) Example 20, 3-methoxy-4-biphenylacetic acid --- -/-	8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2001

Date of mailing of the international search report

08/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diederer, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08657

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 5, 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 34866r, NIPPON SHINYAKU CO. LTD.: "Phenylacetates" page 34900; XP002160689 abstract & JP 56 125338 A (NIPPON SHINYAKU) 1 October 1981 (1981-10-01) ---	8
X	SUGAI ET AL.: "A versatile synthesis of arylacetonates from aryl halides and acetylacetonate" CHEMISTRY LETT., 1982, pages 597-600, XP002160684 Tabelle 1, Eingang 7 ---	9
X	US 2 280 504 A (WERNER ZERWECK AND KARL SCHÜTZ) 21 April 1942 (1942-04-21) Beispiel 5, 3,4-dichlorodiphenyl ---	9
X	F.H. CASE: "The preparation of 3,4-Dibromodiphenyl" J. AM. CHEM. SOC., vol. 58, 1936, pages 1249-51, XP002160685 the whole document ---	9
X	ALLEN ET AL.: "Homolytic reactions of polyfluoroaromatic compounds" J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. II, 1983, pages 691-5, XP002160686 Tabelle 1, 3,4-Difluoro-(25) ---	9
X	DAVIS ET AL.: "The synthesis of certain chelating ditertiary phosphines" J. CHEM. SOC., 1964, pages 3786-90, XP002160687 Seite 3786, Verbindung VIII ---	9
P, X	WO 00 78712 A (NOVARTIS) 28 December 2000 (2000-12-28) claim 1 2,6-dimethyl-4-(4-pyridyl)-phenyl-malonic acid dinitrile page 28 --- -/--	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No

PCT/EP 00/08657

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	NWOKOGU ET AL.: "Photostimulated Reactions of Phenylacetic Acid Dianions with Aryl Halides. Influence of the Metallic Cation on the Regiochemistry of Arylation" ORG. LETT., vol. 2, no. 17, 26 July 2000 (2000-07-26), pages 2643-6, XP002160688 Schema 2, 8b	8
P, X	WO 00 78881 A (NOVARTIS) 28 December 2000 (2000-12-28) claims 17,18	1-8
A	WO 92 16510 A (CIBA GEIGY AG) 1 October 1992 (1992-10-01) cited in the application abstract	1-5

Continuation of Field I.2

Claims Nos. 8-9 (in part)

The initial phase of the search revealed a very large number of documents which are prejudicial as to novelty. This number is so large that it is impossible to establish the scope of protection that could rightfully be sought for the patent claims in their entirety (PCT Article 6).

For these reasons, it appears to be impossible to conduct a meaningful search and/or to compile a complete search report with regard to the entire scope of the aforementioned patent claims.

The applicant is therefore advised that patent claims or sections of patent claims laid to inventions for which no international search report was drafted normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). Similar to the authority entrusted with the task of carrying out the international preliminary examination, the EPO also does not generally carry out a preliminary examination of subject matter for which no search has been conducted. This is also valid in the case when the patent claims have been amended after receipt of the international search report (PCT Article 19), or in the case when the applicant submits new patent claims pursuant to the procedure in accordance with PCT Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4252817 A	24-02-1981	CH 614707 A	14-12-1979
		AT 357516 B	10-07-1980
		AT 173876 A	15-12-1979
		AU 508681 B	27-03-1980
		AU 1197076 A	15-09-1977
		BE 839400 A	10-09-1976
		CA 1086757 A	30-09-1980
		DD 125210 A	06-04-1977
		DE 2608697 A	23-09-1976
		DK 92176 A,B,	13-09-1976
		ES 445922 A	16-08-1977
		FI 760548 A	13-09-1976
		FR 2303540 A	08-10-1976
		GB 1546701 A	31-05-1979
		GB 1546702 A	31-05-1979
		GB 1546703 A	31-05-1979
		IE 43704 B	06-05-1981
		IE 43705 B	06-05-1981
		IL 49192 A	30-01-1981
		JP 51113864 A	07-10-1976
		NL 7602393 A	14-09-1976
		NO 760745 A	14-09-1976
		NZ 180273 A	06-03-1978
		PT 64886 B	17-11-1977
		SE 7603053 A	13-09-1976
		YU 63576 A	31-05-1982
		ZA 7601524 A	26-10-1977
		BE 858434 A	06-03-1978
		FR 2364029 A	07-04-1978
		NL 7709681 A	10-03-1978
JP 56125338 A	01-10-1981	NONE	
US 2280504 A	21-04-1942	NONE	
WO 0078712 A	28-12-2000	NONE	
WO 0078881 A	28-12-2000	NONE	
WO 9216510 A	01-10-1992	AT 139768 T	15-07-1996
		AU 672578 B	10-10-1996
		AU 1343192 A	21-10-1992
		BR 9205752 A	08-11-1994
		CA 2106302 A	20-09-1992
		CN 1064862 A	30-09-1992
		DE 69211841 D	01-08-1996
		DK 577629 T	29-07-1996
		EG 20108 A	31-07-1997
		EP 0577629 A	12-01-1994
		ES 2089506 T	01-10-1996
		GR 3020400 T	30-09-1996
		HR 950136 A	31-08-1997
		IE 920861 A	23-09-1992
		JP 6506201 T	14-07-1994
		MD 960225 A	30-11-1997
		NZ 241996 A	25-11-1994
		SI 9210249 A	30-04-1995
		TR 25475 A	01-05-1993

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In: International Application No

PCT/EP 00/08657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9216510	A	US 5506193 A	09-04-1996
		US 5494890 A	27-02-1996
		ZA 9201974 A	28-04-1993
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08657

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D498/04 C07D487/04 C07D231/32 C07C69/616 C07C323/62  
C07C69/734 C07C69/65 A01N43/90 //(C07D498/04,273:00,  
231:00),(C07D487/04,273:00,231:00),(C07D487/04,243:00,231:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TAMURA, YASUMITSU ET AL: "Nonsteroidal antiinflammatory agents. 3. Synthesis of the positional isomers of 4'-chloro-5-methoxy-3-biphenylacetic acid and their antiinflammatory and analgesic activities" J. MED. CHEM. (1981), 24(8), 1006-10 , XP002160683 Table 2, no. 2d	8
X	US 4 252 817 A (SANDOZ LTD.) 24. Februar 1981 (1981-02-24) Example 20, 3-methoxy-4-biphenylacetic acid --- -/--	8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Diederer, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 5, 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 34866r, NIPPON SHINYAKU CO. LTD.: "Phenylacetates" Seite 34900; XP002160689 Zusammenfassung & JP 56 125338 A (NIPPON SHINYAKU) 1. Oktober 1981 (1981-10-01) ---	8
X	SUGAI ET AL.: "A versatile synthesis of arylacetonates from aryl halides and acetylacetonate" CHEMISTRY LETT., 1982, Seiten 597-600, XP002160684 Tabelle 1, Eingang 7 ---	9
X	US 2 280 504 A (WERNER ZERWECK AND KARL SCHÜTZ) 21. April 1942 (1942-04-21) Beispiel 5, 3,4-dichlorodiphenyl ---	9
X	F.H. CASE: "The preparation of 3,4-Dibromodiphenyl" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 58, 1936, Seiten 1249-51, XP002160685 das ganze Dokument ---	9
X	ALLEN ET AL.: "Homolytic reactions of polyfluoroaromatic compounds" J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. II, 1983, Seiten 691-5, XP002160686 Tabelle 1, 3,4-Difluoro-(25) ---	9
X	DAVIS ET AL.: "The synthesis of certain chelating ditertiary phosphines" J. CHEM. SOC., 1964, Seiten 3786-90, XP002160687 Seite 3786, Verbindung VIII ---	9
P,X	WO 00 78712 A (NOVARTIS) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) Anspruch 1 2,6-dimethyl-4-(4-pyridyl)-phenyl-malonic acid dinitrile Seite 28 --- -/--	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08657

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	NWOKOGU ET AL.: "Photostimulated Reactions of Phenylacetic Acid Dianions with Aryl Halides. Influence of the Metallic Cation on the Regiochemistry of Arylation" ORG. LETT., Bd. 2, Nr. 17, 26. Juli 2000 (2000-07-26), Seiten 2643-6, XP002160688 Schema 2, 8b	8
P,X	WO 00 78881 A (NOVARTIS) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) Ansprüche 17,18	1-8
A	WO 92 16510 A (CIBA GEIGY AG) 1. Oktober 1992 (1992-10-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-5

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 8-9 (teilweise)

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT).

Aus diesen Gründen erscheint die Durchführung einer sinnvollen Recherche und/oder die Erstellung eines vollständigen Recherchenberichtes bezüglich des gesamten Umfangs der oben genannten Patentansprüche unmöglich.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08657

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4252817 A	24-02-1981	CH 614707 A	14-12-1979
		AT 357516 B	10-07-1980
		AT 173876 A	15-12-1979
		AU 508681 B	27-03-1980
		AU 1197076 A	15-09-1977
		BE 839400 A	10-09-1976
		CA 1086757 A	30-09-1980
		DD 125210 A	06-04-1977
		DE 2608697 A	23-09-1976
		DK 92176 A,B,	13-09-1976
		ES 445922 A	16-08-1977
		FI 760548 A	13-09-1976
		FR 2303540 A	08-10-1976
		GB 1546701 A	31-05-1979
		GB 1546702 A	31-05-1979
		GB 1546703 A	31-05-1979
		IE 43704 B	06-05-1981
		IE 43705 B	06-05-1981
		IL 49192 A	30-01-1981
		JP 51113864 A	07-10-1976
		NL 7602393 A	14-09-1976
		NO 760745 A	14-09-1976
		NZ 180273 A	06-03-1978
		PT 64886 B	17-11-1977
		SE 7603053 A	13-09-1976
		YU 63576 A	31-05-1982
		ZA 7601524 A	26-10-1977
		BE 858434 A	06-03-1978
		FR 2364029 A	07-04-1978
		NL 7709681 A	10-03-1978
JP 56125338 A	01-10-1981	KEINE	
US 2280504 A	21-04-1942	KEINE	
WO 0078712 A	28-12-2000	KEINE	
WO 0078881 A	28-12-2000	KEINE	
WO 9216510 A	01-10-1992	AT 139768 T	15-07-1996
		AU 672578 B	10-10-1996
		AU 1343192 A	21-10-1992
		BR 9205752 A	08-11-1994
		CA 2106302 A	20-09-1992
		CN 1064862 A	30-09-1992
		DE 69211841 D	01-08-1996
		DK 577629 T	29-07-1996
		EG 20108 A	31-07-1997
		EP 0577629 A	12-01-1994
		ES 2089506 T	01-10-1996
		GR 3020400 T	30-09-1996
		HR 950136 A	31-08-1997
		IE 920861 A	23-09-1992
		JP 6506201 T	14-07-1994
		MD 960225 A	30-11-1997
		NZ 241996 A	25-11-1994
		SI 9210249 A	30-04-1995
		TR 25475 A	01-05-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08657

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9216510 A		US 5506193 A	09-04-1996
		US 5494890 A	27-02-1996
		ZA 9201974 A	28-04-1993
<hr/>			